This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

3 3433 06274216 2

PAA
Annals

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

QUATRIÈME SÉRIE.

1867

Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, successeur de MALLET-BACHELIER,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE,
BOUSSINGAULT, REGNAULT,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. WURTZ.

QUATRIÈME SÉRIE. — TOME XI.

PARIS,

VICTOR MASSON ET FILS, LIBRAIRES,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
RUE DE SEINE-SAINT-GERMAIN, 10, PRÈS L'INSTITUT.

1867

ANNALES
DE
CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE
SUR LA
THERMODYNAMIQUE,

PAR M. G.-A. HIRN.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Avant d'appliquer les résultats des expériences précédentes à la solution des questions spéciales que je m'étais posées en les entreprenant, je vais en tirer quelques éléments généraux des plus utiles en thermodynamique, et dont d'ailleurs j'avais à me servir aussi.

L'un des plus beaux problèmes résolus dès l'abord par la thermodynamique, c'est assurément celui de la détermination du volume spécifique des vapeurs saturées. Dès 1852, en effet, M. Clausius a donné une démonstration rationnelle du théorème renfermé dans l'équation générale, aujourd'hui bien connue,

$$Apu = \frac{rp}{T\dfrac{dp}{dt}}, \quad \text{d'où} \quad u = \left(\frac{rp}{T\dfrac{dp}{dt}}\right) : Ap,$$

(1) *Voir* la *Première Partie*, t. X, 4e série, p. 32.

dans laquelle p désigne la pression de la vapeur (en kilogrammes par mètre carré), r la chaleur d'évaporation, c'est-à-dire le nombre de calories qu'il faut pour évaporer, sous la pression constante p et à la température maxima t, un kilogramme du liquide dont on étudie la vapeur; T la température absolue, c'est-à-dire la température centigrade ordinaire augmentée d'une constante (273 degrés); A l'équivalent calorifique du travail, ou $\frac{1}{425}$; et enfin u la différence qui existe entre les volumes de l'unité de poids de la vapeur et du liquide qui l'a produite, ou $v - w$.

Les beaux travaux de M. Regnault ont fait connaître, sous forme d'équations empiriques très-approximatives : 1° la relation qui existe entre p et t, et par suite entre dp et dt; 2° la relation qui existe entre t ou p et la chaleur totale q d'une vapeur, c'est-à-dire le nombre de calories qu'il faut pour réduire en vapeur à t et à p 1 kilogramme de liquide d'abord à zéro; 3° enfin la quantité de chaleur qu'il faut pour porter de zéro à t 1 kilogramme de liquide, t étant au cas particulier une température toujours inférieure à celle du point d'ébullition du liquide à la pression atmosphérique.

Ainsi qu'on l'a vu, mes expériences ont eu pour objet de déterminer w et q à des températures de beaucoup supérieures à celles du point d'ébullition à la pression atmosphérique, pour cinq liquides différents. Mais la chaleur d'évaporation r n'est autre chose que la différence $Q - q$ entre la chaleur totale de la vapeur et la chaleur de fluidité du liquide. Nous pouvons donc pour ces cinq liquides déterminer avec certitude r, Apu, u, v, etc., entre zéro et des températures très-élevées.

Les tableaux suivants indiquent de 20 en 20 degrés la [illegible]érique de ces divers éléments.

EAU.

t	T	p	P	r	Apu	u	w	v	u'
		kil	atm						
0	273	62,5	0,006053	606,5	31,071	210,66	0,01	210,661	210,66
20	293	236,4	0,022883	592,59	32,755	58,72	0,00100163	58,7210016	58,7200016
40	313	746,5	0,072244	578,649	34,588	19,644	0,0010076	19,6450076	19,6440076
60	333	2023,0	0,195777	564,663	36,512	7,6531	0,00101685	7,6541168	7,6531168
80	353	4821,7	0,466633	550,618	38,425	3,3789	0,00102872	3,3791872	3,3781872
100	373	10333,0	1,0	536,500	40,205	1,6496	0,00104302	1,650643	1,649643
120	393	20275,4	1,962202	522,294	41,858	0,8752	0,0010599	0,8762599	0,8752599
140	413	36948,9	3,575814	507,985	43,377	0,4977	0,0010794	0,498779	0,497779
160	433	63243,4	6,120528	493,559	44,761	0,3001	0,0011016	0,3012016	0,3002016
180	453	102600,7	9,929421	479,002	46,012	0,1901	0,0011265	0,1912265	0,1902265
200	473	158923,1	15,380151	464,300	47,133	0,1257	0,0011540	0,1268540	0,125854
220	493	236439,3	22,882053	449,438	48,099	0,0865	0,0011829	0,0876829	0,0866829
240	513	339536,8	32,859456	434,401	48,971	0,0613	0,001215	0,062515	0,061515

SULFURE DE CARBONE.

t	T	p	P	r	Apu	u	w	v	u'
		mil	atm						
0	273	1739	0,1683	90	7,213161	1,76285	0,00077332	1,76362	1,76284668
20	293	4052	0,3921	88,8457	7,747862	0,812645	0,0007919	0,813437	0,81266368
40	313	8396	0,8125	86,5356	8,152858	0,412692	0,00081 15	0,413504	0,41273068
60	333	15833	1,5312	84,1215	8,516815	0,228614	0,0008322	0,229446	0,22867268
80	353	27634	2,6744	81,2385	8,805042	0,135418	0,0008539	0,136272	0,13549868
100	373	45209	4,375	77,9044	9,015758	0,084755	0,0008805	0,085636	0,08486268
120	393	70003	6,7747	74,1124	9,145103	0,055521	0,0009088	0,05643	0,05565668
140	413	103383	10,0052	69,8605	9,183649	0,037753	0,0009411	0,038694	0,03792068
160	433	146513	14,1791	65,1456	9,066958	0,026301	0,0009788	0,02728	0,02650668
180	453	200337	19,3881	59,9638	8,94565	0,018977	0,001023	0,020	0,01922668
200	473	265159	25,6614	54,3102	8,636988	0,013844	0,001075	0,014919	0,01414568

BICHLORURE DE CARBONE.

t	T	p	P	r	Apu	u	w	v	u'
		kil	atm						
0	273	448	0,04335	52	3,442051	3,2653	0,0006136	3,265914	3,2653
20	293	1237	0,1197	50,933381	3,732427	1,2823	0,0006275	1,282928	1,2823139
40	313	2921	0,2826	49,54741	3,999051	0,58185	0,0006428	0,582493	0,5818794
60	333	6083	0,5887	47,904855	4,155253	0,290314	0,0006594	0,290973	0,2903594
80	353	11465	1,1096	46,048255	4,416138	0,163703	0,0006774	0,1643804	0,1637668
100	373	19947	1,9304	43,999924	4,543301	0,096801	0,0006969	0,097498	0,0968844
120	393	32544	3,1495	41,761948	4,60139	0,060907	0,0007186	0,0616256	0,061012
140	413	50428	4,8803	39,316186	4,580282	0,038602	0,000743	0,039345	0,0387314
160	433	74957	7,2541	36,434121	4,449059	0,025226	0,000771	0,025997	0,0253834
180	453	107729	10,4257	33,627623	4,264971	0,0168257	0,0008037	0,0176294	0,0170158
200	473	150652	14,5787	30,247372	3,953855	0,0111541	0,0008422	0,0119963	0,0113827

ALCOOL ÉTHYLIQUE.

t	t	p	P	r	Apu	u	w	ρ	u'
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	13,667	32,0844	0,0012268	32,08563	32,0844032
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	14,0829	9,9093	0,001249	9,910549	9,9093222
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	3,5046	0,001278	3,505878	3,5046512
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	1,3842	0,00131	1,38551	1,3842832
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	15,7347	0,6051	0,0013146	0,6064146	0,6051878
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	16,0364	0,2953	0,001383	0,296683	0,2954562
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	194,03	16,4041	0,1593	0,001429	0,160729	0,1595022
[illegible]	[illegible]	[illegible]	7,4005	184,41	16,9704	0,0935	0,001487	0,094987	0,0937602
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	174,70	17,5518	0,0591	0,001564	0,060664	0,0594372

ÉTHER SULFURIQUE.

t	T	p	P	r	Apu	u	w	v	u'
		kil	atm						
0	273	2507	0,2426	94	7,52157	1,2751	0,00135905	1,27646	1,275101
20	293	5884	0,5694	91,1976	7,84313	0,5665	0,0014	0,5679	0,566541
40	313	12332	1,1934	87,3996	8,10683	0,27939	0,001445	0,280835	0,279476
60	333	23453	2,2698	82,6303	8,27792	0,15	0,001497	0,151497	0,150138
80	353	41098	3,9773	76,8444	8,29514	0,08578	0,001558	0,087338	0,085979
100	373	67345	6,5175	69,92622	8,05282	0,05082	0,00163	0,05245	,,051091
120	393	104950	10,1568	61,69189	7,38957	0,029924	0,001721	0,031645	0,030286
140	413	158916	15,3794	51,8855	6,12488	0,01638	0,00183	0,01821	0,016851
160	433	282516	27,3411	40,18737	4,23677	0,00637	0,00189	0,00826	0,006901

En ce qui concerne le sulfure et le bichlorure de carbone, les nombres donnés pour u sont certainement très-approximatifs jusqu'à 160 degrés, et il en est de même pour l'alcool; j'ai étendu les calculs jusqu'à 200 degrés pour les deux premières vapeurs, afin de bien faire ressortir le grand intérêt qu'il y aurait à étudier directement la valeur de ν à des températures très-élevées. Dans les températures inférieures, en effet (entre 0 et 150 degrés), le volume spécifique w du liquide est encore très-petit par rapport au volume spécifique ν de la vapeur; dans ces températures, ν diffère donc relativement fort peu de u ou de $(\nu - w)$; au contraire, à 200 degrés par exemple, le volume w est déjà très-notable par rapport au volume ν; et à mesure que la température s'élèverait au-dessus, on s'approcherait de cette limite où le volume w serait égal à ν, où par suite le liquide deviendrait, sans ébullition, un corps gazeux et où l'on aurait $A\,pu = 0$. L'inspection de ces tableaux montre qu'une telle limite existe réellement : en effet, la valeur de $A\,pu$ qui croît à partir de zéro jusqu'à une certaine température (120 degrés pour le bichlorure, 140 degrés pour le sulfure de carbone) diminue ensuite assez rapidement, pour nous autoriser à conclure qu'elle peut devenir nulle (1).

Ce que je dis du degré de confiance que méritent les nombres répondant à $A\,pu$, u, etc., quand il s'agit de la vapeur d'eau, d'alcool, de sulfure et de bichlorure de carbone, ne s'applique certainement point à la vapeur de la

(1) Tout récemment, mon ami Zeuner a publié une suite de tableaux numériques, où il donne les principaux éléments qui intéressent le plus la théorie des vapeurs saturées $\left(\frac{dp}{\rho dt}, A\,pu, u, \ldots\right)$ pour tous les liquides soumis à l'expérience par M. Regnault. Les valeurs qu'il indique quant à $A\,pu$ et u, pour le sulfure et le bichlorure de carbone, diffèrent très-peu des miennes. Il n'en est pas de même quant à l'éther et à l'alcool. Les raisons de cette concordance et de cette discordance sont faciles à trouver : la valeur de u pour une même vapeur, et à une même température, est, toutes choses égales, proportionnelle à r (ou chaleur d'évaporation); or, quant au sulfure et au bichlorure de carbone, les valeurs données jusqu'à 160 degrés par les observations de M. Regnault, construites entre — 30 degrés et le

térébenthine (essence), et demande des restrictions quant à la vapeur d'éther. Je n'ai pas même cru devoir faire figurer ici la première de ces vapeurs. Les restrictions dont je parle quant à l'éther reposent sur la difficulté ou plutôt sur l'impossibilité où nous nous trouvons de préparer ce corps à l'état de pureté parfaite. Nous verrons cependant bientôt que les diverses valeurs que j'ai indiquées pour r, Apu, u, w, ν, sont plus rapprochées de la vérité qu'il ne pourrait sembler, d'après les réflexions précédentes.

Une réflexion générale dont chacun comprendra la portée, s'applique d'ailleurs aux valeurs trouvées, quant à u, pour tous les liquides possibles. L'exactitude des valeurs de u tirées de l'équation

$$u = \frac{1}{Ap}(Apu) = \frac{425\,r}{T\frac{dp}{dt}}$$

repose implicitement sur l'exactitude de la seconde proposition de la thermodynamique, dont je vais donner tout à l'heure une nouvelle démonstration. Dans l'ordre expérimental, il est impossible de constater *directement* la vérité de cette proposition, comme cela est au contraire possible pour la première proposition qui concerne l'équivalence du travail et de la chaleur. Il est résulté de là que plusieurs des physiciens qui acceptent la première proposition ont encore des doutes sur la seconde. Des déterminations directes et expérimentales des valeurs de u, pour divers liquides et à di-

point d'ébullition à 1 atmosphère, sont presque identiques à celles qui découlent de mes expériences directes sur la capacité calorifique de ces liquides jusqu'à 160 degrés. Pour l'éther et l'alcool, au contraire, l'équation empirique de M. Regnault, donnant la capacité calorifique, ne peut pas être étendue au delà du point d'ébullition à 1 atmosphère, sans donner des valeurs qui diffèrent considérablement de celles que fournissent mes expériences directes à des températures très-élevées.

Les tableaux numériques dont je parle se trouvent dans la seconde édition de l'ouvrage de Zeuner : *Esquisse fondamentale de la théorie mécanique de la chaleur*. Cette seconde édition est, à dire vrai, un livre tout neuf, et certes des plus remarquables. Espérons qu'il trouve bientôt son traducteur en France.

verses pressions, seraient donc précieuses, puisque la concordance de ces valeurs avec celles que donne l'équation ci-dessus fournirait une vérification indirecte de la proposition II, vérification tout aussi positive que toute épreuve directe. Cette contre-épreuve sera sans doute rendue possible à l'aide du grand travail qu'a exécuté M. Regnault sur la densité des vapeurs, et qui n'a pas encore été publié.

En partant d'une démonstration nouvelle de la seconde proposition de la thermodynamique, j'ai été conduit, dans mon dernier ouvrage, à une loi générale qui s'applique à tous les corps à quelque état qu'ils se trouvent. Faute de données expérimentales suffisantes, je n'ai pu justifier cette loi que par un très-petit nombre d'applications.

De même, en partant d'un théorème nouveau sur les vapeurs saturées et surchauffées et sur les gaz, je suis parvenu à relier ces corps entre eux et à indiquer des moyens d'analyser leurs propriétés les plus intimes. Ici encore des données expérimentales variées étaient indispensables pour l'application, et elles m'ont fait défaut.

Les résultats précis auxquels conduisent les expériences que j'ai décrites dans le chapitre précédent, nous permettent de faire des applications plus étendues, et par suite quelques pas de plus dans l'étude des phénomènes internes des corps.

Afin d'introduire de l'ordre et de la méthode dans mon exposition, et afin de mettre le lecteur à même de suivre sans avoir à recourir à mon ouvrage précédent, je vais reprendre ici sous une forme nouvelle les deux démonstrations principales dont je parle et en développer les conséquences en m'appuyant sur les faits.

Je commencerai par celle de la seconde proposition de la théorie mécanique de la chaleur. Je vais la présenter, je l'espère, sous la forme la plus claire et la plus correcte possible.

Avant de reprendre cette démonstration, je ne puis que ce que j'ai dit ailleurs déjà. Deux démonstrations antes ont été données dès l'origine par les deux

géomètres éminents qui, sous deux formes différentes et caractéristiques, ont fondé presque simultanément la thermodynamique. Celle de Clausius part d'un principe accessoire de physique presque évident : c'est que la chaleur ne peut passer d'elle-même d'un corps sur un autre plus chaud. Celle de Rankine repose sur des considérations dont la justesse ne peut guère être contestée non plus. Si je reviens sur cette question, ce n'est donc ni pour critiquer ce qui a été fait, ni pour innover inutilement. Il m'avait toujours semblé que si la seconde proposition est correcte, elle doit dériver exclusivement de la première et être parfaitement indépendante d'aucun autre point d'appui accessoire. C'est, je l'espère du moins, ce que j'ai réussi à prouver de la façon la plus claire. En ce sens, personne ne me blâmera d'avoir donné une troisième démonstration.

Démonstration de la proposition II de la thermodynamique.

Pour qu'un corps soumis à la chaleur produise un travail externe continu, il faut, on le sait, qu'il soit soumis à des alternatives périodiques d'échauffement et de refroidissement : il faut qu'il soit mis alternativement en rapport avec une *source* de chaleur et un absorbant de chaleur ou une *source* de froid. Pour qu'il rende un maximum de travail, quatre conditions plus précises sont nécessaires, on le sait aussi. Il faut : 1° que pendant une première période le corps reçoive une quantité Q_0 de chaleur et se dilate sans changer de température : tel est, par exemple, le cas de l'eau qui bout à *pression constante* dans la chaudière de nos moteurs à vapeur; 2° que pendant une seconde période le corps se dilate sans recevoir de chaleur et se refroidisse, en conséquence, d'une température t_0 à une autre t_1; 3° que pendant une troisième période, il perde une quantité Q_1 de chaleur et soit comprimé sans changer de température; 4° enfin, que pendant une quatrième période il soit comprimé sans soustraction de chaleur et de façon à

revenir à sa température t_0 à son volume et à sa pression du début.

Cela posé, en désignant par F le travail maximum produit par ces quatre périodes, et par $A = \frac{1}{425} = 0,0023529$ l'*équivalent calorifique* du travail, nous avons, en vertu de la première proposition,

$$AF = Q_0 - Q_1.$$

La seconde proposition nous dit que nous avons de plus

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{a + t_1}{a + t_0},$$

d'où

$$\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0} = \frac{t_0 - t_1}{a + t_0},$$

a étant la distance de notre zéro de convention au zéro absolu où toute chaleur a disparu du corps.

C'est l'universalité de ce rapport qu'il s'agit de démontrer.

1° Désignons par P la pression externe, variable ou constante, que supporte le corps pendant qu'à température constante t_0 on laisse son volume croître de V_0 à V_1, par P_0 la pression initiale répondant à V_0 et par P_1 la pression finale répondant à V_1, si P est variable. Convenons de prendre toujours pour V les volumes de l'*unité de poids du corps*.

Le travail total exécuté pendant cette période sera

$$(1\,a) \qquad \Phi_0 = \int_{V_0}^{V_1} P\,dV + L_0 = F_0 + L_0,$$

L_0 désignant la totalité du travail interne que représentent les actions moléculaires pendant l'accroissement.

La quantité de chaleur Q_0 que coûte ce travail Φ_0 et qu'il faudra fournir au corps pour maintenir t_0 constant a pour expression

$$Q_0 = A\,\Phi_0 = A\,(F_0 + L_0).$$

$P_0 =$ const. a lieu pour la machine à va-

peur d'eau par exemple; et l'on a alors $Q_0 = r_0$, r_0 n'étant autre chose que la *chaleur d'évaporation* de l'unité de poids du kilogramme de liquide.

Le cas P = var. a lieu pour les moteurs à gaz, etc., pour tous ceux où le corps employé ne change pas d'état.

2° Laissons le volume croître de V_1 à V_2, et la pression tomber de P_1 à P_2, *sans ajouter de chaleur*. Le travail dû à cette période sera :

$$\text{(II)} \qquad \Phi_1 = \int_{V^1}^{V_2} P\,dV + L_1 = (F_1 + L_1),$$

L_1 étant encore la somme de travail moléculaire qui a lieu pendant la variation $V_2 - V_1$. La température tombera, comme il a été dit, de t_0 à t_1 pendant cette période.

3° Comprimons le corps de V_2 à $V_3 < V_2$, en soustrayant de la chaleur de manière à tenir t_1 constant. Le travail total dépensé sera

$$\text{(III}a\text{)} \qquad \Phi_2 = \int_{V_2}^{V_3} P\,dV + L_2 = F_2 + L_2.$$

La quantité de chaleur à soustraire aura pour expression

$$\text{(III}b\text{)} \qquad Q_1 = A\,\Phi_2 = A\,(F_2 + L_2).$$

Le cas $P = P_2 =$ const. sera encore celui de la machine à vapeur, et l'on aura alors $Q_1 = r_1$, r_1 étant la chaleur d'évaporation répondant à t_1 et à P_2.

4° Enfin, ramenons le volume V_3 à V_0, la pression de P_3 à P_0, et par suite la température de t_1 à t_0, en comprimant *sans soustraire* de chaleur. Nous aurons

$$\text{(IV)} \qquad \Phi_3 = \int_{V_3}^{V_0} P\,dV + L_3 = F_3 + L_3.$$

Le corps aura décrit un *cycle fermé* (Clausius) et aura rendu un travail maximum qui sera :

$$\text{(V)} \qquad F = F_0 + F_1 - F_2 - F_3.$$

Ce travail nous aura coûté une quantité de chaleur $Q_0 - Q_1$, et nous aurons par suite

$$AF = Q_0 - Q_1. \tag{VI}$$

Je fais de suite une réflexion de la plus extrême importance pour la validité de ma démonstration. En posant

$$Q_0 = A(F_0 + L_0), \quad Q_1 = A(F_2 + L_2),$$

c'est-à-dire en admettant que *toute* la chaleur d'abord reçue par le corps et puis rendue par lui est égale à $A\Phi_0$ et à $A\Phi_2$, je semble admettre implicitement que la capacité calorifique n'est en aucune façon une fonction des volumes et des pressions. Il n'en est nullement ainsi; car, que la capacité calorifique soit ou non une fonction de ces variables telle, qu'on ait

$$q = \int \text{fonc.}\,(v, p)\, dv + c,$$

nous pouvons toujours traduire cette quantité q de chaleur prise ou rendue pendant la variation $V_1 - V_0$ par un travail interne, et écrire

$$q = Al,$$

d'où

$$Q_0 = AF_0 + A(L'_0 + l_0) = A(F_0 + L_0),$$
$$Q_1 = AF_2 + A(L'_2 + l_2) = A(F_2 + L_2).$$

Je ne saurais trop appeler l'attention du lecteur sur cette considération si simple.

La constance de la capacité calorifique *réelle* des corps découlera de mon analyse, mais elle n'y est pas du tout admise *à priori* (1).

(1) Je dois faire une observation assez essentielle et sans laquelle ce qui est dit dans le texte ne serait pas bien compris. On a coutume de dire que la capacité calorifique élémentaire c est le rapport de la quantité dq de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'un corps et de la variation dt de température due à dq, décompte fait de la chaleur que coûte le travail interne ou externe. Mais si t est constant, et par suite $dt = 0$, on a nécessairement $dq = 0$ et $c = \text{const.}$; il semble donc que je commette une méprise en parlant de capacité calorifique quand il est question d'un corps qui varie

Nous avons trouvé

$$A\Phi_0 = Q_0, \quad A\Phi_2 = Q_1.$$

Il en résulte

(VII) $$A(\Phi_0 - \Phi_2) = Q_0 - Q_1,$$

et comme $Q_0 - Q_1 = AF$, on a :

(VIII) $$\Phi_0 - \Phi_2 = F \quad \text{et} \quad \frac{\Phi_0 - \Phi_2}{\Phi_0} = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0}.$$

Puisque le corps a décrit un cycle fermé, il est évident que la somme totale du travail moléculaire ou interne est égale à zéro (Clausius), et l'on a

(IX) $$L_0 + L_1 - L_2 - L_3 = 0.$$

J'ajoute l'équation (IX) à l'équation (V). Il vient

(X) $$F_0 + L_0 + F_1 + L_1 - F_2 - L_2 - F_3 - L_3 = F,$$

ou

(XI) $$\Phi_0 + \Phi_1 - \Phi_2 - \Phi_3 = F.$$

Je retranche $(\Phi_0 - \Phi_3) = F$. Il vient

(XII) $$\Phi_1 = \Phi_3.$$

Ainsi, le travail total externe et interne de la seconde période est égal au travail total externe et interne de la quatrième période.

---

de volume et de pression à une température constante. Il n'en est pourtant pas ainsi. Pour le prouver, il me suffira de rappeler que dans sa remarquable théorie des gaz, Laplace était arrivé à l'expression

$$C = Bp^{\frac{\nu - 1}{\nu}},$$

pour la capacité à pression constante, expression dans laquelle t n'entre pas directement, et qui, si elle était juste, nous montrerait qu'il faut ajouter de la chaleur à un gaz qui change de pression *sans donner de travail*, pour l'empêcher de changer de température. J'ai admis l'hypothèse de la variabilité de c pour plus de généralité. La constance absolue résultera de ma démonstration même.

Remarquons maintenant qu'un travail mécanique quelconque est toujours le produit d'un effort par un espace parcouru ; quelle que soit la nature du travail interne, quelle que soit l'idée qu'on se fasse de la dépendance réciproque des parties matérielles d'un corps, le travail moléculaire peut donc toujours se traduire sous la forme

$$\text{(XIII)} \qquad L = \int R\,dV,$$

R étant une somme d'efforts répondant à l'accroissement infinitésimal de volume dV et surmontée pendant cet accroissement. Cette manière de traduire le travail interne demeure correcte quand bien même, comme cela arrive certainement, il peut se faire un travail dans un corps dont le volume ne varie pas, et quand bien même on admettrait que la capacité calorifique est une fonction du volume du corps, de telle sorte que la chaleur Q reçue ou rendue ne soit pas due uniquement au travail qui se fait à température constante. $R\,dV$ dans ce cas représente encore très-correctement l'équivalent de la chaleur employée dans le corps autrement qu'en travail externe. En un mot, si nous désignons par c la capacité supposée *variable* d'un corps, par l le travail interne qui peut avoir lieu sans changement de volume et de pression, par L' celui qui a lieu avec le changement de volume, nous pouvons toujours poser

$$Q = A\,(F + L' + l) + \int c\,dt = AF + A\int R\,dV.$$

$\int R\,dV$ répond dans ce cas à un *corps idéal* pour lequel tout travail interne et externe, toute consommation de chaleur, répondrait à un accroissement réel de volume : et ce corps idéal représente en toute hypothèse fidèlement le corps réel auquel le substitue notre analyse. L'introduction de l'auxiliaire R, ainsi comprise et définie, mérite encore toute l'attention du lecteur.

J'appelle provisoirement *pression interne* la variable auxiliaire R, rapportée aux mêmes unités que P, c'est-à-dire rapportée au kilogramme par mètre carré de surface et à l'accroissement de volume de l'unité de poids, du kilogramme, du corps dont on s'occupe. Je dis provisoirement : nous verrons que dans la réalité des faits, l'expression est des plus correctes, et qu'en effet il est toujours possible de traduire ainsi l'énergie des forces qui à chaque instant agissent sur les atomes matériels.

En se plaçant à ce point de vue nouveau, on a sous la forme la plus générale

$$P + R = \gamma = f(V, t),$$

V étant le volume et t la température qui répondent à γ, et f désignant la fonction qui exprime la relation de γ avec V et t.

Nous devons faire de suite quelques remarques de la plus haute importance au sujet de la fonction f.

En tout premier lieu, et au cas particulier où nous placent nos quatre opérations, nos quatre périodes indiquées, il est visible que t s'efface de notre équation et qu'il vient simplement

$$\gamma = f(V).$$

En effet, pendant la première et la deuxième période, nous ajoutons et nous soustrayons de la chaleur de manière à maintenir t_0 et t_1 constants : les variations de γ pendant ces périodes ne sont donc point fonctions de la température. Pendant la deuxième et la quatrième périodes, nous n'ajoutons et nous ne soustrayons plus aucune chaleur : la température, qui alors varie *nécessairement*, devient donc une fonction *implicite* du volume lui-même, et nous n'avons non plus à nous en occuper.

D'un autre côté, si nous ne raisonnons pas seulement comme mathématiciens purs, mais aussi comme physiciens, nous reconnaissons aisément que la fonction f, quoique

inconnue pour le moment, n'a cependant pas un caractère d'indétermination aussi grand qu'il peut le sembler d'abord. En effet : 1° les variations de γ sont toujours inverses de celles de V, c'est-à-dire que pendant que l'une de ces grandeurs diminue, l'autre s'accroît, et réciproquement; 2° la valeur de γ dépend, non de la grandeur absolue de V que nous pouvons supposer quelconque, mais du rapport qui existe entre V et un autre volume antérieur V_0 auquel répondait une pression totale F_0 autre aussi; la fonction f est donc une fonction de rapport.

Pour indiquer les deux faits précédents nous devons écrire :

$$\gamma = \Gamma f\left(\frac{V}{v}\right) \quad \text{et} \quad \frac{V}{v} = rf\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right),$$

en désignant par l'indice rf la fonction *réciproque* de f. 3° Physiquement parlant, $f\left(\frac{V}{v}\right)$ ne peut être qu'une loi d'accroissement ou de diminution *continue*, plus ou moins rapide, quoique quelconque d'ailleurs, mais à aucun titre une loi *périodique*; en d'autres termes, il est impossible que γ fasse autre chose que diminuer continuellement si v croît continuellement; enfin, et ceci est tout à fait essentiel dans notre discussion, je vais montrer que si l'on renverse l'un des rapports, $\frac{V}{v}$ ou $\frac{\gamma}{\Gamma}$, la fonction est nécessairement telle, qu'il suffit de renverser l'autre rapport pour maintenir l'égalité; en d'autres termes plus précis, on a

$$\frac{\Gamma_1}{\Gamma_0} = f\left(\frac{V_0}{V_1}\right) \quad \text{et} \quad \frac{\Gamma_0}{\Gamma_1} = f\left(\frac{V_1}{V_0}\right).$$

Remarquons en effet que dans l'équation générale

$$\gamma = \Gamma f\left(-\frac{V}{v}\right),$$

v peut être plus petit ou plus grand que V, et que par

suite γ peut être plus grand ou plus petit que Γ, sans qu'il résulte de là une altération de la fonction f elle-même. En d'autres termes, nous pouvons comprimer le corps de $\gamma = \Gamma_0$ à $\gamma = \Gamma_1 > \Gamma_0$ en l'amenant du volume $\nu = V_0$ au volume $\nu = V_1 < V_0$, ou laisser le corps se détendre de $\gamma = V'_0$ à $\nu = V'_1 > V_0$, en laissant le volume croître de $\nu = V'_0$ à $\nu = V_1 > V_0$, et il vient pour ces deux cas

$$\Gamma_1 = \Gamma_0 f\left(\frac{V_0}{V_1}\right), \qquad \Gamma'_1 = \Gamma'_0 f\left(\frac{V'_0}{V'_1}\right).$$

Comme rien ne nous empêche d'admettre $\Gamma'_1 = \Gamma_0$ et $\Gamma'_0 = \Gamma_0$, il résulte de là, comme je l'ai dit, que le renversement d'un des rapports entraîne simplement celui de l'autre sans troubler l'égalité

$$\gamma = \Gamma f\left(\frac{V}{\nu}\right).$$

De même, et par les mêmes raisons, si nous désignons toujours par rf la fonction réciproque de f, de sorte qu'on ait

$$\frac{V}{\nu} = rf\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right),$$

nous avons tout à fait identiquement

$$\frac{V_1}{V_0} = rf\left(\frac{\Gamma_0}{\Gamma_1}\right) \quad \text{et} \quad \frac{V_0}{V_1} = rf\left(\frac{\Gamma_1}{\Gamma_0}\right).$$

On voit ici clairement que ce qui, à un point de vue purement mathématique, ne serait pas vrai généralement, est au contraire rigoureux si nous restons au point de vue de la réalité des phénomènes qui nous occupent. Et l'on voit, en somme, comme je l'ai dit, que la fonction f, bien qu'indéterminée, est cependant d'un ordre particulier plus restreint qu'il ne semble.

D'après ce qui précède, il vient tout d'abord pour nos

quatre périodes :

$$\Phi_0 = \Gamma_0 \int f_0 \left(\frac{V_0}{V}\right) dV + \text{const.},$$

$$\Phi_1 = \Gamma_1 \int f_1 \left(\frac{V_1}{V}\right) dV + \text{const.},$$

$$\Phi_2 = \Gamma_2 \int f_2 \left(\frac{V_2}{V}\right) dV + \text{const.},$$

$$\Phi_3 = \Gamma_3 \int f_3 \left(\frac{V_3}{V}\right) dV + \text{const.}$$

Pour la plus grande généralité possible, j'ai tout naturellement supposé que la fonction f diffère d'une période à l'autre, et j'ai admis quatre lois différentes d'expansion et de compression pour ces quatre périodes. Je vais maintenant démontrer que ces quatre lois se réduisent en réalité à deux.

(*Fig.* 1, *Pl. I*). Pour plus de clarté, représentons les volumes V_0, V_1, V_2, V_3 par les abscisses O_{x0}, O_{x1}, O_{x2}, O_{x3}, et les pressions totales Γ_0, Γ_1, Γ_2, Γ_3 par les ordonnées x_0y_0, x_1y_1, x_2y_2, x_3y_3. Les quatre courbes y_0y_1, y_1y_2, y_2y_3, y_3y_0 répondront à nos quatre fonctions f_0, f_1, f_2, f_3, et l'on aura

$$\Phi_0 = \text{surf.}\ (y_0x_0, x_1y_1), \text{ etc.}$$

Le quadrilatère curviligne $y_0y_1y_2y_3$ représentera le travail externe gagné ou $F = \Phi_0 - \Phi_2$. A première vue, on n'aperçoit point la parenté nécessaire qui existe entre les courbes opposées y_0y_1 et y_3y_2, y_1y_2 et y_0y_3. Remarquons cependant que nos volumes initiaux et finaux V_0, V_1, V_2 et nos pressions initiales et finales Γ_0, Γ_1, Γ_2 sont absolument arbitraires, et que V_3 ou Γ_3 sont déterminées une fois que nous avons choisi V_0, V_1, V_2; les courbes y_0y_1, y_0y_3, [illegible] peuvent donc être prolongées en deçà et au delà de leurs limites actuelles sans changer en rien de nature.

[illegible] remarquons de plus que nous pouvons prendre y_1y_2 aussi [illegible] qu'il nous plaît de y_0y_3, ou y_3y_2 aussi rapproché

qu'il nous plaît de $\gamma_0\gamma_1$, sans rien changer non plus à la question. Si, par exemple, nous prenons $\gamma_1\gamma_2$ infiniment petit, $\gamma_0\gamma_3$ le sera aussi et $\gamma_3\gamma_2$ se confondra avec $\gamma_0\gamma_1$; de même, si nous prenons $\gamma_0\gamma_1$ infiniment petit, $\gamma_1\gamma_2$ se confondra avec $\gamma_0\gamma_3$. En d'autres termes, entre $\gamma_0\gamma_1$ et $\gamma_3\gamma_2$, de même qu'entre $\gamma_0\gamma_3$ et $\gamma_1\gamma_2$, nous pouvons mener une infinité de courbes qui diffèrent les unes des autres par gradation infinitésimale, qui par conséquent sont toutes fonctions les unes des autres. Toutes ces courbes peuvent en un mot être traduites par deux fonctions convenables dans lesquelles nous ne faisons que changer les constantes en passant d'une courbe à l'autre; et il en est par suite de même de leurs aires. Il en résulte en un mot que f_0 et f_2 sont identiques, ainsi que f_1 et f_3, et que les intégrales $\int f_0\left(\frac{V}{v}\right)dV$ et $\int f_1\left(\frac{V}{v}\right)dV$ le sont aussi, de même que $\int f_1\left(\frac{V}{v}\right)dv$ et $\int f_3\left(\frac{V}{v}\right)dv$.

Ceci nous apprend :

Proposition (*A*). « Que deux lois invariables expriment la relation du volume et de la pression totale, dans l'expansion à température constante et dans l'expansion à température variable ou sans addition de chaleur (1). »

En partant de cet énoncé, nous voyons que nos quatre espèces d'intégrales exprimant Φ_0, Φ_1, Φ_2, Φ_3 se réduisent

(1) Je crois devoir m'arrêter sur cette proposition capitale. Son exactitude est visible, lorsqu'il s'agit des changements de volume d'un corps homogène qui reste au même état pendant l'expansion ou la compression. On a coutume, il est vrai, de dire en physique que les vapeurs, par exemple, sont soumises à une tout autre loi que les gaz, etc. Mais cette assertion ne tire son apparence de vérité que de ces deux faits : 1° c'est qu'on n'a jusqu'ici appliqué aux gaz et aux vapeurs que des lois approximatives ou des lois limites : ni les unes ni les autres ne peuvent donc exprimer l'ensemble des phénomènes; 2° c'est qu'on n'a jusqu'ici mis en relation que la pression externe, le volume et la température, tandis que notre proposition concerne la relation du volume et de la température avec l'*énergie totale* des

de fait à deux :

$$1^{re}\ \text{espèce}\begin{cases}\Phi_0=\Gamma_0\displaystyle\int_{V_0} f_0\left(\frac{V_0}{V}\right)dV,\\ \Phi_2=\Gamma_2\displaystyle\int_{V_2}^{V_3} f_0\left(\frac{V_2}{V}\right)dV,\end{cases}$$

$$2^{e}\ \text{espèce}\begin{cases}\Phi_1=\Gamma_1\displaystyle\int_{V_1}^{V_2} f_1\left(\frac{V_1}{V}\right)dV,\\ \Phi_3=\Gamma_3\displaystyle\int_{V_3}^{V_0} f_1\left(\frac{V_3}{V}\right)dV.\end{cases}$$

En ce qui concerne la seconde et la quatrième intégrale, je fais remarquer que nous n'altérons ni en nature ni en

---

forces qui font équilibre au calorique; on a posé en un mot

$$P=\varphi(v,t),$$

tandis que notre proposition se traduit par

$$P+R=\varphi=f(v,t).$$

Or, il est bien clair que ce qui pourrait être vrai de la variabilité de la fonction $\varphi(v,t)$ n'implique plus en rien du tout la variabilité de la fonction bien différente $f(v,t)$.

Mais si notre proposition se démontre et se conçoit aisément quand il s'agit d'un corps homogène, il semble qu'il en est tout autrement dès qu'il s'agit d'un corps qui change d'état. Pour montrer cependant qu'il n'y a ici qu'une inexactitude apparente, et pour bien me faire comprendre, je choisirai de suite l'exemple le plus compliqué et le plus frappant.

Je suppose que le corps sur lequel nous opérons soit de l'eau à la température t_0 et à la tension maxima correspondante P_0 (pression initiale externe). Notre volume initial, celui du kilogramme, est V_0. Dès que nous commençons à fournir de la chaleur, le liquide se met à bouillir sans changer de pression externe, ni de température (première période), et lorsque le poids 1 kilogramme sera évaporé, nous aurons dépensé une quantité de chaleur $Q_0=r_0$, r n'étant ici autre chose que la *chaleur d'évaporation*. Cessons d'ajouter de la chaleur et (deuxième période) laissons notre vapeur saturée se détendre de la pression externe P_0 à la pression P_1, la température va tomber de t_0 à t_1, la vapeur se condensera partiellement pendant cette expansion (détente), comprimons le mélange de la vapeur et de l'eau, mais sous-traie de la chaleur de manière à tenir t_1 constant (troisième période) : condensation continuera et la vapeur restera à la pression externe P_1 ré-

grandeur les valeurs Φ_2 et Φ_3 en supposant qu'au lieu d'obtenir les courbes $\gamma_2\gamma_3, \gamma_3\gamma_0$ par *compression*, on les ait, comme $\gamma_0\gamma_1, \gamma_1\gamma_2$, obtenues par *deux expansions*, l'une, à température constante, partant de V_3 et Γ_3 et allant jusqu'à V_2 et Γ_2; l'autre, à température variable, partant de V_0 et Γ_0 et allant jusqu'à V_3 et Γ_3. Il vient de cette façon

$$\Phi_2 = -\Gamma_3 \int_{V_3}^{V_2} f_0\left(\frac{V_3}{V_2}\right) dV,$$

$$\Phi_3 = -\Gamma_0 \int_{V_0}^{V_3} f_1\left(\frac{V_0}{V}\right) dV,$$

équations que le signe — rend entièrement identiques,

---

pondant à t_1. Puis enfin (quatrième période) cessons de soustraire de la chaleur et comprimons de manière à relever la température de t_1 à t_0, la pression de P_1 à P_0 : le volume sera de nouveau V_0. Dans ces quatre périodes, nous opérons sur un corps hétérogène, ou plutôt, en réalité, sur *deux corps*, un liquide et un gaz, qui n'ont de commun que la température et la pression externe. Notre proposition semble ici en défaut d'un bout à l'autre : il nous suffira cependant d'examiner l'une quelconque de nos quatre périodes pour montrer qu'il n'en est pas du tout ainsi. Prenons la première par exemple : elle nous suffira pour faire ressortir l'absurdité apparente et l'exactitude réelle de la proposition.

Nous avons ici un corps d'abord complétement liquide, qui passe complétement à l'état de gaz et dont la pression externe ne varie pas du tout : il y a plus, comme la vapeur à chaque instant produite et l'eau qui la fournit restent à la même température et à la même pression externe, leurs pressions internes considérées *séparément* restent constantes aussi.

Il semble donc que l'on a ici forcément

$$P + R = (P_0 + R_0) f_0\left(\frac{V_0}{V}\right) = \text{const.},$$

d'où $dV = 0$. Il semble en un mot que notre ligne $\gamma_0\gamma_1$ soit ici une *droite* et que l'on ait

$$\Phi_0 = (x_0 x_1) \times (x_0 y_0) = \Gamma_0 (V_1 - V_0).$$

Remarquons cependant que notre auxiliaire arbitraire R ne désigne ni la pression interne de l'eau ni celle de la vapeur saturée *prises isolément*, mais la somme des forces qui, dans la masse totale du mélange d'eau et de vapeur, font avec P équilibre au calorique. Or cette somme varie évidemment, puisque à chaque instant la masse d'eau diminue et que celle de la vapeur augmente; la ligne $\gamma_0\gamma_1$ ne peut donc aucunement être une *droite* : elle

physiquement et analytiquement, à celles que nous avions d'abord.

Nos deux espèces d'intégrales se ramènent aisément à

---

résulte de l'addition d'une hauteur constante $P_0 = h_0$ à une variable $R = y$, variable qui pourra être exprimée sous la forme

$$R = \rho_0 \varphi\, m + \rho_1 \psi.(1 - m),$$

ρ_0 étant la pression totale de la vapeur saturée à t_0, ρ_1 étant celle de l'eau à t_0, et φm, $\psi(1 - m)$ étant des fonctions convenables de la masse variable m de vapeur et de la masse $(1 - m)$ de l'eau.

L'emploi de l'auxiliaire R ainsi comprise transforme, comme on voit, un mélange de deux corps distincts, eau et vapeur, en un seul corps homogène idéal qui représente rigoureusement la moyenne réelle des propriétés dynamiques des corps mêlés. Il résulte de là que la fonction $f_0\left(\frac{V}{v}\right)$ répond aussi bien à un mélange qu'à un corps homogène. La seule différence qu'il y ait entre notre équation tout à fait générale

$$R + P = \Gamma_0 f_0\left(\frac{V_0}{V}\right),$$

et celle qui convient au mélange, c'est qu'ici nous avons $P = P_0 = \text{const}$, d'où

$$\gamma = P_0 + R = (P_0 + R_0) f_0\left(\frac{V_0}{V}\right).$$

Si, pendant la première période et lorsque le liquide a passé complétement à l'état de vapeur saturée, nous continuons d'amener de la chaleur et de laisser la vapeur se dilater de manière à garder la température t_0, il est visible que P deviendrait à son tour variable et irait en diminuant en même temps que R; l'équation générale

$$\gamma = P + R = (P_0 + R_0) f_0\left(\frac{V_0}{V}\right)$$

répondrait de nouveau au phénomène; mais, entre

$$R + P_0 = (P_0 + R_0) f_0\left(\frac{V_0}{V}\right)$$

et

$$R + P = (P_0 + R_0) f_0\left(\frac{V_0}{V}\right),$$

il n'y aurait aucun saut brusque qui impliquerait un changement de nature de la fonction f_0.

Ce qui précède et ce que je viens de dire de la première période s'applique identiquement aux trois autres, et met bien en évidence la généralité et exactitude de la proposition (A).

une forme commune sous un rapport. Posant en effet $\frac{V_n}{V} = \frac{1}{z}$, il en résulte $V = V_n z$ et $dV = V_n\, dz$, d'où

$$\int f\left(\frac{V_n}{V}\right) dV = V \int f\left(\frac{1}{z}\right) dz = VF.\left(\frac{1}{z}\right) + \text{const.}$$

En mettant pour les quatre équations $\frac{V_n}{V}$ à la place de $\frac{1}{z}$ et prenant les intégrales entre les limites indiquées, il vient

(XIV a) $$\Phi_0 = a\,\Gamma_0\,V_0\left[F_0\left(\frac{V_0}{V_1}\right) - F_0\,1\right],$$

(XV a) $$\Phi_1 = b\,\Gamma_1\,V_1\left[F_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - F_1\,1\right],$$

(XIV b) $$\Phi_2 = -\,a\,\Gamma_3\,V_3\left[F_0\left(\frac{V_3}{V_2}\right) - F_0\,1\right].$$

(XV b) $$\Phi_3 = -\,b\,\Gamma_0\,V_0\left[F_1\left(\frac{V_0}{V_3}\right) - F_1\,1\right],$$

a et b étant deux coefficients qui dépendent de la nature même des deux fonctions F_0 et F_1. A la place des rapports des volumes, nous pouvons substituer aussi les rapports des pressions totales

$$\frac{\gamma}{\Gamma} = f\left(\frac{V}{v}\right).$$

En effet, puisque nous avons en général (p. 22)

$$\frac{V}{v} = rf\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right),$$

il vient par la substitution

$$F\left(\frac{V}{v}\right) = F\left[rf\left(\frac{\gamma}{\Gamma}\right)\right],$$

notation compliquée et incommode à laquelle je substitue

α étant alors un coefficient plus petit ou plus grand que 1. Il vient, en divisant par V_3 et multipliant par V_1,

$$\frac{V_1}{V_2} = \alpha \frac{V_0}{V_3},$$

d'où

$$\frac{f_0\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{f_1\left(\frac{V_0}{V_3}\right)} = \frac{f_0\left(\alpha\frac{V_0}{V_1}\right)}{f_1\left(\alpha\frac{V_0}{V_3}\right)},$$

ce qui est absurde pour tout autre cas que $\alpha = 1$, puisque cela suppose que $f_0\left(\alpha\frac{V_0}{V_1}\right)$ et $f_1\left(\alpha\frac{V_0}{V_3}\right)$ conservent le même rapport si l'on fait varier $\frac{V_0}{V_1}$ et $\frac{V_0}{V_3}$ dans un rapport commun.

On a donc, comme je l'ai dit,

$$f_0\left(\frac{V_0}{V_1}\right) = f_0\left(\frac{V_3}{V_2}\right) \quad \text{et} \quad f_1\left(\frac{V_0}{V_3}\right) = f_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right);$$

d'où

$$\text{(XVII)} \qquad \frac{V_0}{V_1} = \frac{V_3}{V_2}.$$

Mais nous avons

$$\Phi_1 = b\,\Gamma_1 V_1\left[F_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - F_1\,1\right],$$

$$\Phi_3 = b\,\Gamma_0 V_0\left[F_1\left(\frac{V_0}{V_3}\right) - F_1\,1\right].$$

Or, comme $\Phi_1 = \Phi_3$ et $\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = \left(\frac{V_0}{V_3}\right)$, il vient maintenant

$$b\,\Gamma_1 V_1\left[F_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - F_1\,1\right] = b\,\Gamma_0 V_0\left[F_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right) - F_1\,1\right],$$

d'où

$$\text{(XVIII)} \qquad \Gamma_1 V_1 = \Gamma_0 V_0.$$

Nous savons que la limite V_1 est arbitraire; on a donc

sur toute l'étendue de la courbe $\gamma_0\gamma_1$

$$\gamma = \frac{\Gamma_0 V_0}{V}.$$

Et comme la courbe $\gamma_3\gamma_2$ est identique de nature à $\gamma_0\gamma_1$, on a de même

$$\gamma = \frac{\Gamma_2 V_2}{V}.$$

Il résulte de là ce fait très-remarquable :

Proposition (*B*). « Que, quelle que soit la nature de la loi d'expansion à température descendante (deuxième période), du moment que cette loi est identique à celle de la compression à température ascendante (quatrième période), la loi d'expansion à température constante de la première et de la troisième période est spécifiée, et a pour expression générale

$$\gamma = \Gamma\left(\frac{V}{\rho}\right) \text{ (1). »}$$

Je reviendrai ailleurs sur cette assertion des plus singulières à première vue.

De l'égalité

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{V_3}{V_2},$$

il résulte

$$\text{(XIX)} \qquad \begin{cases} \Phi_0 = a\,\Gamma_0 V_0\left[F_0\left(\dfrac{V_0}{V_1}\right) - F_0 1\right], \\ \Phi_2 = a\,\Gamma_3 V_3\left[F_0\left(\dfrac{V_0}{V_1}\right) - F_0 1\right], \end{cases}$$

et par conséquent, en soustrayant Φ_2 de Φ_0 et divisant par Φ_0,

$$\text{(XX)} \qquad \frac{\Phi_0 - \Phi_2}{\Phi_0} = \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0}.$$

(1) *Voir* la *Proposition* (*A*), p. 25.

Mais nous avons vu que

$$\frac{\Phi_0 - \Phi_2}{\Phi_2} = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0}.$$

Il en résulte

$$\text{(XXI)} \qquad \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0} = \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0}.$$

Occupons-nous maintenant des deux périodes Φ_1 et $-\Phi_3$, pendant lesquelles on n'ajoute ou ne soustrait point de chaleur au corps.

La première période de travail détermine l'abaissement de la température t_0 à t_1; la seconde période de travail égal détermine l'ascension de température égale aussi de t_1 à t_0; ces deux périodes de travail ont lieu dans des conditions de volume et de pression toutes différentes, Φ_1 répondant à l'accroissement de volume $(V_2 - V_1)$ et à la diminution de pression $(\Gamma_1 - \Gamma_2)$; Φ_3 répondant à la diminution de volume $(V_3 - V_0)$ et à l'accroissement de pression $(\Gamma_0 - \Gamma_3)$. Si donc nous désignons par K la capacité calorique *réelle* d'un corps, il s'ensuit immédiatement que cette capacité est *absolument indépendante des volumes et des pressions.*

A partir de ce moment, nous pouvons faire deux suppositions différentes :

1° Nous pouvons admettre qu'un degré de température représente une même quantité de chaleur, quel que soit le point de l'échelle thermométrique où nous le prenions. Dans ce cas nous aurons pour un même corps

$$\text{(XXII)} \qquad K(t_0 - t_1) = K(T_0 > t_0 - T_1 > t_1),$$

pourvu que l'on ait

$$t_0 - t_1 = T_0 - T_1;$$

2° Nous pouvons admettre qu'un degré de température représente des quantités de chaleur variables selon le point de l'échelle où nous le prenons. Dans ce cas, nous

aurons

$$(\text{XXIII}) \qquad q = \int_{t_0}^{t_1} \varphi t \, dt > < \int_{T_0}^{T_1} \varphi t \, dt$$

pour $(T_0 - T_1) = (t_0 - t_1)$, la capacité c étant une fonction $\varphi(t)$ de t. Ces deux suppositions sont à discuter. Mais nous allons voir que dans les deux la température est désormais considérée *abstractivement,* c'est-à-dire en elle-même et indépendamment des corps, et que si la seconde supposition est admise, φt devient une *fonction de température universelle*, absolument indépendante de la nature des corps. Examinons en effet de près notre équation (XV *d*), qui donne la valeur de $-\Phi_3$. Nous pouvons lui donner une forme très-différente en apparence.

1° Laissons le corps se détendre sans addition de chaleur de $\gamma = \Gamma_0$ à $\gamma = 0$, il vient pour le travail φ obtenu

$$\Phi'_0 = b\,\Gamma_0 V_0 \left[r F_1 \left(\frac{0}{\Gamma_0} \right) - r F_1 1 \right];$$

2° Laissons-le se détendre de $\gamma = \Gamma_3$ à $\gamma = 0$, il vient pour le travail obtenu,

$$\Phi'_3 = b\,\Gamma_3 V_3 \left[r F_1 \left(\frac{0}{\Gamma_3} \right) - r F_1 1 \right].$$

Il est clair maintenant qu'on a $(\Phi'_0 = \Phi'_3) = \Phi_3$, et par suite

$$(\text{XXIV}) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \Phi_3 = b\,\Gamma_0 V_0 \left[r F_1 \left(\frac{0}{\Gamma_0} \right) - r F_1 1 \right] \\ \qquad - b\,\Gamma_3 V_3 \left[r F_1 \left(\frac{0}{\Gamma_3} \right) - r F_1 1 \right]. \end{array} \right.$$

Le premier terme du second membre de cette équation exprime le *travail total*, interne et externe, qui s'effectuerait si l'expansion s'opérait depuis $\gamma = \Gamma_0$ jusqu'à $\gamma = 0$. Il répond donc à une consommation de chaleur ayant pour valeur

$$(\text{XXV}) \qquad A\,b\,\Gamma_0 V_0 \left[r F_1 \left(\frac{0}{\Gamma_0} \right) - r F_1 1 \right] = \int_{t_0}^{-\infty} \varphi t \, dt,$$

— x étant la distance centigrade, finie ou infinie, de notre zéro conventionnel au zéro absolu. L'équation (XXIV) répond de son côté à un abaissement de température $(t_0 - t_1)$ et à une consommation de chaleur ayant pour valeur

$$\text{(XXVI)} \quad \begin{cases} A\Phi_3 = -Ab\left[\Gamma_0 V_0\left(rF_1\right)\right]\left[\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right) - rF_1 1\right] \\ \qquad - \Gamma_3 V_3\left[rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_3}\right) - rF_1 1\right]. \end{cases}$$

Je divise l'équation (XXIV) par l'équation (XXV), il vient

$$\text{(XXVII)} \quad \begin{cases} \dfrac{\Gamma_0 V_0\left[rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right) - rF_1 1\right] - \Gamma_3 V_3\left[rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_3}\right) - rF_1 1\right]}{\Gamma_0 V_0\left[rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right) - rF_1 1\right]} \\ = \dfrac{\int_{t_0}^{t_1} \varphi\, dt}{\int_{t_0}^{-x} \varphi t\, dt}. \end{cases}$$

Le premier membre peut se mettre sous la forme

$$\frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3\left[\dfrac{rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_3}\right) - rF_1 1}{rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right) - rF 1}\right]}{\Gamma_0 V_0},$$

d'où

$$\text{(XXVIII)} \qquad \frac{\Gamma_0 V_0 - \rho \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0},$$

en faisant

$$\frac{rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_3}\right) - rF_1 1}{rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right) - rF 1} = \rho.$$

Cela posé, je dis qu'on a toujours et nécessairement $\rho = 1$.

Remarquons que Γ_0 et Γ_3 sont des valeurs finies et déterminées; on a donc en tous cas $\frac{0}{\Gamma_0} = 0$ et $\frac{0}{\Gamma_3} = 0$. Il résulte de là

$$\rho = \frac{rF_1 0 - rF_1 1}{rF_1 0 - rF_1 1}.$$

Il y a donc égalité tout au *moins apparente* entre le numérateur et le dénominateur. La question est par suite de savoir s'il ne s'agit en effet que d'une *apparence* et s'il est possible d'aboutir à une indétermination telle que celle des rapports

$$\rho = \frac{0}{0}, \qquad \rho = \frac{\infty}{\infty},$$

lorsqu'on y considère 0 et ∞ à un point de vue tout à fait général.

1° En premier lieu, et si dans la discussion *nous restons physiciens*, il est clair pour nous qu'on ne saurait avoir $rF_1 0 - rF_1 1 = 0$, car il viendrait par suite

$$b\,\Gamma_0 V_0 = 0 \quad \text{et} \quad b\,\Gamma_3 V_3 = 0,$$

d'où

$$\Phi_3 = -\,b\,(\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3) = 0,$$

résultat absurde, puisqu'il en découlerait qu'un corps peut ne pas donner de travail lorsqu'il se détend, en surmontant un effort fini Γ.

2° En second lieu, dans notre rapport ρ, il ne peut y avoir aucune incertitude sur le caractère absolu de l'égalité partielle

$$rF_1\left(\frac{\Gamma_0}{\Gamma_0}\right) = rF_1\left(\frac{\Gamma_3}{\Gamma_3}\right) = rF_1 1;$$

l'unité étant un nombre déterminé, une même fonction quelconque de 1 ne peut avoir deux valeurs différentes. Écrivons donc

$$rF_1 0 - rF_1 1 = rF_1 0' - rF_1 1 \pm N,$$

d'où

$$rF_1 0 = rF_1 0' \pm N,$$

N étant une valeur quelconque *possible* dans cette équation, si $rF_1\,o$ est indéterminé.

3° Mais la nature de nos zéros o et o′ ne peut être douteuse. Nos deux paires de fractions

$$\frac{o}{\Gamma_0} \text{ et } \frac{\Gamma_0}{\Gamma_0}, \qquad \frac{o}{\Gamma_3} \text{ et } \frac{\Gamma_3}{\Gamma_3},$$

dérivent en effet des deux paires de rapports

$$\frac{\Gamma_0-\gamma}{\Gamma_0}, \quad \frac{\gamma}{\Gamma_0}, \qquad \frac{\Gamma_3-\alpha\gamma}{\Gamma_3}, \quad \frac{\alpha\gamma}{\Gamma_3},$$

dans lesquels γ a passé par toutes les grandeurs possibles depuis $\gamma=o$ et $\alpha\gamma=o$ jusqu'à $\gamma=\Gamma_0$ et $\alpha\gamma=\Gamma_3$. Les zéros $\frac{\gamma=o}{\Gamma_0}$ et $\frac{\alpha\gamma=o}{\Gamma_3}$ sont donc ici des limites aussi bien déterminées que l'unité $\frac{\gamma=\Gamma_0}{\Gamma_0}=1$ et $\frac{\alpha\gamma=\Gamma_3}{\Gamma_3}=1$; le zéro est identiquement le même dans $rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right)$ que dans $rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_3}\right)$, et l'on a par suite l'égalité absolue

$$rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_0}\right)-rF_1\left(\frac{\Gamma_0}{\Gamma_0}\right)=rF_1\left(\frac{o}{\Gamma_3}\right)-rF_1\left(\frac{\Gamma_3}{\Gamma_3}\right).$$

Il en résulte, comme je l'ai dit,

$$\rho=1,$$

quelle que soit la fonction rF_1.

Mais puisqu'on a $\rho=1$, il vient

$$\text{(XXIX)} \qquad \frac{\Gamma_0 V_0-\Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0}=\frac{\int_{t_0}^{t_1}\varphi t\,dt}{\int_{t_0}^{-x}\varphi t\,dt}.$$

Or, $\int_{t_0}^{t_1}\varphi t\,dt$ est toujours une valeur finie; il s'ensuit qu'en toute hypothèse sur la nature de la fonction φt, $\varphi t\,dt$ est aussi toujours une quantité finie.

1° Dans notre première supposition (p. 34), on a

$$\varphi t = \text{const.} = 1;$$

il vient par conséquent

$$\text{(XXX)} \qquad \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0} = \frac{t_0 - t_1}{t_0 + x},$$

x étant dans ce cas un nombre de degrés *défini*, qui est la distance *finie* de notre zéro conventionnel *au zéro absolu*. Nous pouvons donc écrire

$$T_0 = t_0 + x,$$

$$T_1 = t_1 + x,$$

d'où

$$\text{(XXXI)} \qquad \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}.$$

Mais nous avons trouvé (éq. XXI)

$$\text{(XXXII)} \qquad \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0} = \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0}.$$

Il en résulte *ce qu'il fallait démontrer*, que l'on a pour tous les cas

$$\text{(XXXIII)} \qquad \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}.$$

2° Dans notre seconde supposition (p. 34), nous pouvons aussi écrire

$$\int_{t_0}^{t_1} \varphi t\, dt = T_0 - T_1, \qquad \int_{t_0}^{-x} \varphi t\, dt = T_0,$$

et par suite aussi

$$\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{AF}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0}.$$

Mais T désigne alors seulement une *fonction de température* exprimant la quantité de chaleur que contient un corps à la température t. Bien que t_0 soit, comme nous venons de voir, toujours une quantité finie, il ne s'ensuit

pas que $-x$ le soit nécessairement aussi, car si l'on admet par exemple $\varphi t = \frac{A}{t^\gamma}$, il vient

$$T_0 = A \int_{-\infty}^{t_0} \frac{dt}{t^\gamma} = \frac{A}{\gamma - 1}\left(\frac{1}{t^{1-\gamma}} - \frac{1}{\infty}\right) = \frac{1}{\gamma - 1} t^{-(1-\gamma)}.$$

Quelle est celle de nos deux suppositions qui répond à la vérité? Faut-il admettre que lors même que nous considérons la température abstractivement, un même nombre de degrés représente des quantités de chaleur différentes selon les deux points de l'échelle où il est inclus? ou bien qu'un degré représente la même chaleur, qu'on la prenne de zéro à 1 degré ou de 1000 à 1001 degrés?

La première manière de voir appartient encore à l'ancienne physique. La seconde a été adoptée par Clausius, presque dès ses premiers pas dans la vaste théorie qu'il a fondée; je l'ai admise en quelque sorte comme évidente et comme base des diverses démonstrations que j'ai données dans mon dernier ouvrage. Cependant beaucoup de physiciens répugnent encore à l'adopter, à admettre une température et un zéro absolus. C'est pour cela que j'ai évité d'introduire *à priori* cette seconde supposition dans la démonstration que je viens de donner de la proposition (II) de la thermodynamique, afin de la discuter plus à fond en dernier lieu.

Au point de vue des faits, l'existence du zéro et de la température absolue est aussi bien démontrée que la plupart des principes de physique, et, entre autres, aussi bien que l'existence de l'équivalent mécanique de la chaleur lui-même. Cette température entre, en effet, comme élément fondamental dans la plupart des équations qui traduisent les propriétés des vapeurs saturées; pas une de ces équations, *aujourd'hui vérifiées de la manière la plus satisfaisante par l'observation directe*, ne pourrait être juste si cet élément était faux. Je pense cependant qu'on peut

en appuyer l'exactitude sur un mode de raisonnement direct.

Qu'est-ce en effet que la température d'un corps? Pour la définir, il suffit de rappeler comment nous la mesurons et quels sont les instruments que nous pouvons regarder comme des thermomètres parfaits. Si dans un réservoir fermé et inextensible nous renfermons un gaz, de l'hydrogène, de l'air, de l'azote, un corps quelconque en un mot où l'attraction moléculaire peut être regardée comme sensiblement nulle, et dans lequel par conséquent la pression externe seule fait équilibre à la répulsion calorifique; et si nous exposons alternativement ce réservoir à l'action de la glace fondante et de la vapeur d'eau à $0^m,76$ de pression, nous observons que la pression varie dans un même rapport quel que soit le gaz employé, quelle que soit la valeur initiale de la pression. Après avoir fait toutes les corrections expérimentales, nous divisons en 100 parties égales l'accroissement de pression, et chacun de ces centièmes devient pour nous un degré de chaleur. En y regardant d'un peu près, nous voyons d'après ce seul exposé que ce que nous appelons température n'est à dire vrai autre chose que l'énergie, l'intensité répulsive de la chaleur dans un corps, quelle que soit d'ailleurs l'idée que nous nous fassions de la nature même de la chaleur.

Mais en physique et en mécanique, on regarde comme un principe en quelque sorte évident par lui-même que l'énergie d'une force quelconque est directement proportionnelle à la quantité de cette force présente. L'intensité attractive ou répulsive des courants électriques, par exemple, est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe par unité de temps; si nous savions doser l'électricité statique, nous trouverions qu'en accumulant sur un conducteur sphérique isolé des quantités d'électricité croissant comme 1, 2, 3,... nous trouverions, dis-je, que l'action attractive ou répulsive de cette sphère à l'unité de dis-

tance varie comme 1, 2, 3,...; l'intensité d'un foyer lumineux ou d'un foyer calorifique est directement proportionnelle aux quantités de lumière ou de chaleur rayonnante émises dans l'unité de temps.

Si nous étendons ce principe, ou pour mieux dire cet axiome, aux températures, nous arrivons à cette conclusion forcée, que dans un corps dont la pression externe nous fait connaître *toute la répulsion calorifique*, cette répulsion ou cette température est nécessairement proportionnelle à la quantité de chaleur présente.

D'après ces considérations si simples, nous pouvons regarder l'existence d'un zéro absolu comme démontrée non-seulement par l'ensemble des faits, mais encore par une application correcte des principes élémentaires qui, en définitive, servent de base à la mécanique entière. Dans l'équation que nous venons de trouver au bout de notre longue analyse, dans le rapport

$$\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

qui traduit algébriquement la proposition II de la théorie thermodynamique, n'est donc pas simplement une *fonction de température*, c'est la *température elle-même*, comptée à partir d'une distance finie x de notre zéro de convention. La valeur de x est des plus faciles à déterminer. Dans un corps quelconque, l'énergie répulsive du calorique fait équilibre à l'ensemble des forces internes et externes qui tendent à modifier le volume du corps. Cette énergie est, comme nous venons de voir, proportionnelle à la température, ou, pour parler beaucoup plus correctement, c'est la température elle-même. Si donc nous désignons par P_0 la pression externe exercée sur un corps à notre zéro ordinaire, par P celle qui répond à la température t et par R la somme totale des forces internes, et si nous empêchons le volume de varier, lorsque nous portons la température

de o à t, nous avons évidemment l'équation

$$P + R = (P_0 + R_0)(1 + \alpha t) = (P_0 + R_0)[1 + \alpha(T - x)],$$

α étant ici le module constant de proportionnalité entre l'énergie répulsive de la chaleur et notre température ordinaire t. Dans cette équation, nous connaissons P_0 et P; mais R_0 et R nous sont absolument inconnus; et *à priori*, nous ne pouvons pas savoir si R, qui dépend de la position des parties matérielles, ne varie pas avec t, alors même que *nous empêchons le volume de varier*. Il nous est donc absolument impossible, en thèse générale, de déterminer expérimentalement soit R, soit T ou la température absolue. Mais nous savons que R est une fonction de la distance relative des parties matérielles des corps, ou, pour parler en dehors de toute hypothèse, une fonction du *volume spécifique;* la valeur de cette somme R diminue très-rapidement à mesure que V croît. Et à mesure que nous faisons grandir V, soit en diminuant P, soit en augmentant t, les corps convergent ainsi tous vers un état dans lequel la pression externe *connue* fait seule et exactement équilibre à l'action de la chaleur. En d'autres termes, la loi générale et rigoureuse

$$P + R = (P_0 + R_0)[1 + \alpha(T - x)]$$

converge vers la loi limite

$$P + (R = 0) = [P_0 + (R_0 = 0)][1 + \alpha(T - x)],$$

soit

$$P = P_0[1 + \alpha(T - x)].$$

Cet état est atteint très-sensiblement pour les gaz, tels que l'azote, l'oxygène, l'hydrogène, l'air (azote et oxygène) qui, par une surchauffe naturelle et excessive, sont tenus à un volume spécifique très-grand. Pour ces gaz, en effet, on a très-sensiblement α constant et égal à 0,0003665. Il résulte de là pour les gaz

$$P = P_0[1 + 0{,}003665(T - x)],$$

et pour tous les corps

$$P + R = (P_0 + R_0)[1 + 0{,}003665\,(T - x)].$$

En posant dans l'équation $T = 0$, et par suite $P = 0$, on arrive à

$$x = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{0{,}003665} = 272°{,}85 \text{ (soit } 273).$$

Telle est donc la distance sensiblement correcte de notre zéro de convention au zéro absolu. Ce résultat très-approximatif est en tous cas rationnel, car en reculant ainsi avec T bien en deçà des limites où

$$P = P_0[1 + \alpha(T - x)]$$

serait expérimentalement juste, nous ne faisons que substituer au corps réel qui a pour équation correcte

$$P + R = (P_0 + R_0)[1 + 0{,}003665\,(T - x)]$$

un *corps idéal* dont l'équation donne rigoureusement les résultats que nous obtiendrions si dans cette équation nous connaissions R et R_0.

La démonstration que je viens de donner de la proposition II de la thermodynamique n'implique, comme on a vu, aucun principe particulier, aucune hypothèse nouvelle. Mais de son côté, au contraire, elle implique quelques conséquences forcées de la plus haute importance. C'est ce que je vais faire ressortir de suite.

Elle repose, comme développement analytique, sur l'égalité de deux rapports très-différents en apparence avec un troisième rapport unique. Nous avons trouvé, en effet, dans la première partie de la démonstration (p. 34)

$$\text{(XXI)} \qquad \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{\Phi_0 - \Phi_2}{\Phi_0} = \frac{AF}{Q_0} = \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0},$$

puis dans la seconde partie de la démonstration nous sommes arrivés de nouveau à l'égalité (p. 39)

$$\frac{T_0 - T_1}{T_0} = \frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0},$$

d'où nous avons conclu

$$\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0} = \frac{t_0 - t_1}{x + t_0}.$$

Portons notre attention sur le rapport commun

$$\frac{\Gamma_0 V_0 - \Gamma_3 V_3}{\Gamma_0 V_0}$$

qui s'est trouvé éliminé. Ce rapport, écrit dans son développement premier, est de la forme

$$\frac{(P_0 + R_0) V_0 - (P_3 + R_3) V_3}{(P_0 + R_0 V}.$$

Ce rapport résulte de fait de ce que nous avons substitué aux corps réels et quelconques un *corps idéal* qui en traduit rigoureusement toutes les propriétés dynamiques. Tant que nous laissons à l'arbitraire auxiliaire R des valeurs tout à fait quelconques et n'ayant rien de commun avec ce qui se passe dans la réalité des phénomènes, nous n'avons pas à nous occuper de plus près des deux volumes V_0 et V_2 qui, au fond, ne sont eux-mêmes que les facteurs d'un rapport $\left(\frac{V_3}{V_0}\right) = \delta$, car nous pouvons écrire :

$$\frac{(P_0 + R_0) - (P_3 + R_3)\,\delta}{P_0 + R_0}.$$

Si, au contraire, nous voulons restituer à R un caractère plus réel, si nous voulons que ce terme représente effectivement la somme de toutes les forces internes qui, avec P, font équilibre à la chaleur; en un mot, si nous voulons que R mérite le nom de *pression interne* que je lui ai donné, nous devons restituer à V quelque chose de moins général aussi que le volume apparent du corps sur lequel nous opérons. C'est à quoi nous allons parvenir très-promptement.

L'existence du zéro absolu tranche du coup une question qui avait été l'objet de débats interminables entre les

philosophes de cabinet, et dont l'une des solutions formait la base d'un système de métaphysique tout entier (1). Cette existence nous apprend que le volume d'un corps quelconque ne peut pas devenir nul par suite d'un refroidissement infini, puisque ce refroidissemeut n'est *point réellement possible*. Bien plus, la distance, relativement très-petite, de ce zéro absolu à notre zéro conventionnel, nous prouve que les corps solides sont tous très-près du volume *minimum* qu'ils atteignent au *zéro absolu*. Considérons, en effet, l'équation

$$V = V_0(1 + \alpha t),$$

qui exprime la variation du volume d'un corps par suite des variations de sa température. Cette formule est fausse en thèse générale, on le sait; pour en tirer des résultats corrects, il faut rendre α *variable;* tout l'ensemble des expériences nous a appris : 1° que α *diminue* lentement avec la température ; 2° que pour les corps solides, sa valeur est toujours très-petite. Mais, en dépit de ces considérations, rien absolument ne permettait d'affirmer qu'on n'aurait pas pour tous les corps possibles

$$V = 0 \text{ pour } t = -\infty$$

si t pouvait descendre *indéfiniment* au-dessous de notre zéro.

Aujourd'hui nous savons à quoi nous en tenir à cet égard. En substituant à t sa valeur négative *maxima*, ou $-272{,}85$, en supposant que α, au lieu de *diminuer* avec la température reste constant, et en prenant pour valeur le coefficient du corps solide le plus dilatable connu, *la glace*, on trouve

$$V = V_0(1 - 0{,}0000053.272{,}85) = 0{,}986\, V_0,$$

c'est-à-dire qu'au zéro réel le volume de la glace est à peine

(1) Kant, dans sa *Métaphysique de la nature*, admet qu'un corps peut être réduit à un point géométrique par une pression suffisante.

d'un centième plus petit qu'à notre zéro. Et cette valeur 0,986 V_0 est certainement encore trop petite, puisque 0,000053 est le maximum du coefficient de dilatation de la glace elle-même.

Le volume apparent d'un corps quelconque est donc formé d'une *partie absolument invariable*, qui n'est autre chose que le *volume des atomes*, et d'une *partie variable*, qui n'est autre chose que la *différence* du volume *apparent* et de ce volume total des atomes. Je désigne le *volume atomique* par Ψ et le volume interatomique par Υ, il vient

$$\Upsilon = V - \Psi.$$

Il résulte clairement de ce qui précède que lorsque nous tenons un corps à une température constante en le soumettant à une pression constante, la partie Υ est la seule qui puisse diminuer. C'est donc Υ ou $V - \Psi$ que nous devons substituer à V dans notre rapport universel, qui devient ainsi

$$\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0} = \frac{AF}{Q_0} = \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi) - (P_3 + R_3)(V_3 - \Psi)}{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}.$$

Dans mes démonstrations antérieures de la proposition II, j'avais introduit *à priori* l'élément Ψ comme correct. On voit que l'existence de Ψ est pour nous une *conséquence* de celle de la température absolue et non pas du tout quelque chose d'indispensable à ma démonstration : je montrerai bientôt par une autre voie que Ψ est une réalité.

Comme nous avons trouvé (p. 33),

$$\gamma = \Gamma \frac{V}{v}$$

pour la loi de compression du corps idéal qui s'était substitué au corps réel, il vient maintenant pour la loi *réelle* de compression à température constante de tous les corps

$$P + R = (P_0 + R_0) \frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi} = \frac{\Gamma_0 \gamma_0}{v};$$

et si nous tenons un corps à volume constant en faisant varier la température, il viendra maintenant pour la vraie loi de variation des pressions

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0},$$

T étant la température absolue qui répond à $(P + R)$.

On a donc, en faisant varier à la fois le volume et la température,

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{V_0 - \Phi}{V - \Phi} \cdot \frac{T}{T_0},$$

d'où, en posant

$$(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi) = \Theta_0 \quad \text{et} \quad (P + R)(V - \Psi) = \Theta,$$

nous tirons le rapport universel

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{\Theta_0}{T_0}.$$

Telle est la loi rationnelle qui s'applique aux changements de volume, de pression et de température des corps quels qu'ils soient et à quelque état qu'ils se trouvent.

J'ai démontré dans mon *Exposition, etc.*, quelles sont les restrictions naturelles et rationnelles qui s'imposent à l'universalité de cette loi lorsqu'on passe à ses applications aux corps connus ou plutôt suffisamment étudiés en physique. Les résultats des expériences que j'ai décrites dans ce Mémoire me permettront à la fois d'étendre les applications et de mieux préciser les restrictions. Mais pour procéder d'une façon méthodique en ce double sens, et aussi pour tirer un parti plus complet des résultats expérimentaux, je vais ici revenir sur un théorème important qui concerne les relations d'une vapeur surchauffée avec la même vapeur saturée.

Démonstration du théorème $P(V - \Psi) = P_0(V_0 - \Psi)$.

Voici l'énoncé de ce théorème en langage ordinaire :

Lorsqu'une vapeur saturée ou non saturée, sans rendre travail externe et sans recevoir ou perdre de chaleur,

passe de son volume spécifique V_0 *à un volume plus grand* $V > V_0$, *et par suite d'une pression* P_0 *à une pression plus faible* P, *il y a toujours égalité entre les produits des pressions externes par les volumes correspondants diminués du volume atomique du corps, pourvu que cette vapeur obéisse dans toutes ses parties infinitésimales à une même loi d'expansion.*

En d'autres termes, soient P_0 la pression répondant au volume spécifique V_0, P celle que prend la vapeur lorsqu'elle a passé de V_0 à $V > V_0$, Ψ le volume atomique du corps; on a

$$P(V - \Psi) = P_0(V_0 - \Psi).$$

A première vue, ce théorème n'a rien qui étonne, car il ne semble être qu'une des formes un peu modifiées de la loi de Mariotte. Pour en faire comprendre d'un coup toute l'étrange singularité, il me suffira de rappeler qu'une vapeur qui passe d'un volume à un autre sans donner de *travail externe* change toujours de température par suite du *travail interne* qui s'y opère pendant l'expansion, et qu'ainsi le terme $P_0(V_0 - \Psi)$ répond toujours à une température très-différente de celle que prend le corps en passant de V_0 à $V > V_0$.

Je suis arrivé récemment à une démonstration de ce théorème, plus complète et plus rigoureuse que celles que j'ai publiées déjà. Pour la développer, il est nécessaire que je rappelle l'un des principes élémentaires de la thermodynamique. La chaleur que nous donnons à un corps est employée de trois manières distinctes : 1° à produire un travail externe qui a pour expression $\int P dV$; 2° à produire un travail interne (séparation, dérangement des atomes); désignons-le par L; 3° à modifier la température, à l'élever de t_0 à t.

La somme totale Q de ces trois parties s'exprime donc

par l'équation

$$Q = K(t - t_0) + A\int_{P_0}^{P_1} pdv = AL.$$

La partie $(AL + K[t - t_0)]$, indépendamment de toute hypothèse sur le calorique, est visiblement ce que l'unité de poids du corps représente de chaleur de plus à la température t qu'à la température t_0; et quelles que soient les opérations qu'on fasse subir au corps, s'il revient à P_0 et à t_0, il restitue nécessairement et intégralement

$$[K(t - t_0) + AL)],$$

soit sous forme de chaleur même, soit sous forme de travail externe. On avait d'abord appelé cette partie

$$[AL + K(t - t_0)]$$

chaleur interne des corps. M. Clausius a fait remarquer avec beaucoup de raison que cette dénomination n'est pas correcte, puisque AL est en réalité un simple équivalent numérique de la chaleur consommée par le travail L, et non cette chaleur elle-même. Il en a conclu avec raison qu'une dénomination nouvelle est indispensable. Je désignerai cette somme partielle sous le nom très-clair *d'énergie virtuelle* (1).

Cela posé, le principe de thermodynamique dont je parle c'est que, « quelles que soient les modifications que puisse subir un corps, son *énergie* reste invariable s'il ne rend ou ne reçoit aucun travail ou aucune chaleur externe, et réciproquement, que si l'énergie du corps n'a pas varié, le corps n'a ni reçu ni rendu de travail externe ou de chaleur. »

Ainsi, pour donner un exemple d'application dont je tirerai parti bientôt (*fig.* 2), supposons que le cylindre A, à parois imperméables au calorique, soit séparé en deux parties par la cloison *bb* : l'une remplie d'une vapeur saturée à t_0 et à P_0; l'autre *b*BC*b* *vide*; et supposons que

(1) M. Rankine a depuis très-longtemps adopté dans le même sens les très-bien choisis « *potential energy*. »

la cloison *bb* éclate sous la pression P_0. La vapeur va remplir instantanément tout le cylindre; elle passera du volume V_0 au volume $V_1 > V_0$, et de la pression P_0 à la pression $P_1 < P_0$, sans rendre absolument aucun travail externe.

Dans ce phénomène, il se pourrait que la température baissât, restât constante ou s'élevât; mais l'énergie virtuelle de la masse de la vapeur restera absolument invariable, car tout changement de température en plus ou en moins sera parallèle à un travail moléculaire négatif ou positif équivalent.

Ce seul exemple très-clair va rendre très-facile la démonstration du théorème (*fig.* 3). Soit A un cylindre vertical où se meut, *sans frottement*, un piston d'une section $s = 1^{mq}$ et d'un poids P_0. Ce cylindre renferme 1 kilogramme d'une vapeur quelconque saturée ou non à t_0 et à P_0: le piston fait donc exactement équilibre à cette tension. Soit R un réservoir vide tenu à zéro et ayant juste la valeur du kilogramme du liquide ramené à zéro qui a produit la vapeur à t_0 et à P_0. Ouvrons partiellement le robinet de communication r: la vapeur va se précipiter dans le réservoir vide et s'y condensera; le piston descendra lentement du haut en bas du cylindre.

La chaleur que nous sommes obligés de soustraire continuellement au réservoir R pour le tenir à zéro aura pour valeur totale

$$Q_0 = U_0 + AP_0V_0,$$

U_0 étant l'excès de l'énergie de la vapeur à t_0 sur celle du liquide à zéro, V_0 étant le volume spécifique de la vapeur et A l'équivalent calorifique du travail ou $\frac{1}{425}$.

Au lieu de condenser ainsi la vapeur en R, procédons de deux manières très-différentes.

Soit B un second cylindre vertical pouvant, par le tube à robinet r', être mis en communication avec A; dans ce cylindre se meut aussi *sans frottement* un piston du même

poids P_0, mais d'une section connue S, plus grande que $s = 1^{mq}$. Il est évident que quand nous ouvrirons le robinet r', notre vapeur à t_0 passera sous la pression constante P_0 du cylindre A dans le cylindre B, où elle tombera subitement à la pression $\frac{P_0 s}{S} = P_1$. Lorsque le piston de A sera au bas de sa course, le piston de B se sera élevé à une hauteur inconnue H, et aura engendré un volume inconnu V'_1, en rendant un travail $P_1 V'_1$. Si maintenant nous ouvrons un peu le robinet r'', la vapeur se précipitera sous la charge constante P_1 dans le réservoir à zéro R', et comme, en résumé, nous n'avons recueilli aucun travail externe, la quantité de chaleur soustraite à R' sera la même que précédemment; on aura donc

$$Q_0 = U_1 + AP_1 V'_1,$$

U_1 étant l'énergie constante de la vapeur en B. On a donc, comme on voit,

$$U_0 + AP_0 V_0 = U_1 + AP_1 V'_1.$$

La variation de l'énergie virtuelle ne peut, en effet, être due qu'à l'excès positif ou négatif du travail inconnu $P_1 V'_1$ sur le travail connu $P_0 V_0$.

Procédons tout autrement; au lieu de laisser les pistons de A et de B *libres*, relions leurs tiges (à crémaillère) par une roue d'engrenage sans frottement (*fig.* 4). Dans ces nouvelles conditions, A étant rempli de 1 kilogramme de vapeur à t_0 et à P_0, la vapeur passera encore de A en B, lorsque nous ouvrirons le robinet de jonction r'; mais cette fois les volumes engendrés par les pistons sont connus et ont entre eux le rapport $\frac{S}{s}$, les pressions en A et en B, au contraire, nous sont inconnues, car nous ne pouvons *à priori* affirmer si elles *varient* ou *non* à chaque instant en A et en B; nous savons seulement qu'elles se font sans cesse équilibre par la roue intermédiaire et qu'elles restent

entre elles dans le rapport constant et inverse

$$\frac{P_a}{P_b} = \frac{S}{s}.$$

Dans cette expérience, il n'y a *aucun travail externe* de rendu; l'énergie finale en B est donc nécessairement égale à l'énergie initiale en A; elle est U_0, de sorte que si nous désignons par P'_1 la pression finale inconnue en B, et si, après avoir rendu libre le piston de B, nous faisons passer graduellement sa vapeur dans le condenseur R′ sous la charge constante P'_1, la chaleur que nous aurons à soustraire sera

$$Q'_1 = U_0 + AP'_1 V_1.$$

En apparence, les deux expériences que je viens de décrire sont radicalement distinctes. Dans la première, nous recueillons la même quantité totale de chaleur par la condensation, mais l'énergie U_1 et le travail $P_1 V'_1$ sont inconnus. Dans la seconde, l'énergie finale U_0 est connue, mais nous ne connaissons ni la pression ni l'énergie en A et en B *pendant* la marche des pistons; nous ne connaissons plus la chaleur de condensation Q_1 sous la pression finale constante P'_1. Nous allons cependant reconnaître que ces deux expériences, si différentes en apparence, sont absolument identiques au fond, quant aux phénomènes thermiques et dynamiques.

Nous disons que le travail externe rendu par la marche de nos pistons est constamment nul : la somme totale d'énergie représentée par la vapeur qui se trouve en A et en B l'est donc aussi, et l'on a

$$(A) \qquad U_a m + U_b (1 - m) = U_0,$$

m et $(1 - m)$ étant les poids de vapeur en A et en B, et U_a, U_b étant l'énergie, *supposée variable*, de l'unité de poids de vapeur. En différentiant cette équation, on a

$$(B) \qquad m dU_a + U_a dm - m dU_b + (1 - m) dU_b = 0.$$

Analysons ce qui se passe dans nos deux cylindres.

Les phénomènes du cylindre A sont des plus simples. Si P_a varie, c'est parce que la marche du piston est *trop lente* ou *trop rapide* par rapport à la marche de la vapeur à travers le robinet r, c'est parce que le volume à chaque instant engendré par le piston est plus petit ou plus grand que le volume écoulé, et que, par conséquent, le volume spécifique u_a, le volume de l'unité de poids de vapeur, grandit ou diminue à chaque instant. De cette expansion ou de cette compression de la vapeur il naît donc un travail dont l'expression élémentaire est $P_a\,du_a$, et qui, à chaque instant, modifie proportionnellement l'énergie U_a; il en résulte en un mot

$$m\,dU_a = -\,m\,AP_a\,du_a.$$

Les phénomènes du cylindre B sont plus compliqués. Au commencement de l'opération, et lorsque P_0 n'a encore varié que d'un infiniment petit, on a évidemment

$$P_b = P_1 = P_0\,\frac{s}{S}.$$

Si ensuite P_b varie, c'est aussi parce que le volume engendré à chaque instant par le piston de B est *plus grand* ou *plus petit* que le volume que prend la vapeur de A en tombant de P_a à P_b, et qu'ainsi le volume u_b de l'unité de poids de vapeur grandit ou diminue. Il résulte de là que les portions de vapeur successivement entrées en B éprouvent ensuite une expansion ou une compression dont l'expression élémentaire est encore $P_b\,du_b$, et qui modifie l'énergie $(1-m)\,U_b$ d'une quantité $-\,AP_b\,du_b$. Mais de plus :

1° Il pénètre de A en B, sous la pression $(P_a - P_b)$ et pendant que le piston de A engendre le volume dV, un volume que je désigne par dv et dont l'introduction représente un travail $(P_a - P_b)\,dv$. Ce travail, qui physiquement est représenté par la vitesse de translation des molécules de vapeur passant par r', produit en B, et par la

destruction de cette vitesse en chocs, etc., une quantité de chaleur qui a pour expression : $A(P_a - P_b)dv$.

2° Mais au moment même où la vapeur a pénétré en B, son volume grandit et passe de dv à un volume que je désigne par $d\Upsilon$; en se dilatant ainsi brusquement, elle surmonte la pression P_b et exécute un travail $P_b(d\Upsilon - dv)$. Ce travail coûte donc une quantité de chaleur

$$dQ = AP_b(d\Upsilon - dv).$$

Il est clair maintenant que la variation $(1-m)\,dU_b$ a précisément pour valeur la somme de ces trois variations que nous venons de déterminer, et que l'on a

$$(1-m)dU_b = A[(P_a - P_b)dv - P_b(d\Upsilon - dv) - P_b\,du_b].$$

Notre équation (B) devient, par la substitution de ces valeurs de mdU_a et de $(1-m)dU_b$,

$$(D)\quad \begin{cases} (U_a - U_b)dm - A(P_a\,du_a) + A(P_a - P_b)dv \\ \qquad\qquad - AP_b(d\Upsilon - dv) - AP_b\,du_b = 0. \end{cases}$$

Mais dv n'est pas autre chose que la somme du volume dV engendrée par le piston de A et l'accroissement mdu_a du volume spécifique de la vapeur en A. Et de même $d\Upsilon$ n'est autre chose que la différence de l'accroissement $\frac{S}{s}dV$ du volume engendré par le piston de B et de l'accroissement $(1-m)du_b$ du volume spécifique de la vapeur déjà en B. On a, en un mot,

$$dv = dV + mdu_a,$$
$$d\Upsilon = \frac{S}{s}dV - (1-m)du_b.$$

En substituant ces valeurs dans l'équation (D) et en se rappelant que $P_b = \frac{s}{S}P_a$, on trouve, toute réduction faite,

$$(E)\qquad (U_a - U_b)\,dm = 0,$$

d'où

$$(F)\qquad U_a = U_b.$$

En remplaçant U_t par U_a dans l'équation (A), il vient

$$mU_a + (1 - m)U_a = U_0,$$

d'où

$$U_a = U_0.$$

Il résulte de cette analyse que non-seulement l'énergie de la vapeur des deux cylindres est toujours égale, mais qu'en réalité elle est constante; on a, par conséquent,

$$mAP_a\,du_0 = m\,dU_a = 0,$$

d'où

$$P_a = \text{const.} = P_0,$$

et, par conséquent,

$$P_0V_0 = P_1V_1 \quad \text{ou} \quad PV = P_0V_0,$$

ce qui est l'expression algébrique du théorème qu'il fallait démontrer, sauf une correction que je vais bientôt faire ressortir.

Nous voyons d'après cela que les deux expériences que je viens de décrire sont absolument identiques dans les résultats : que les pistons de A et de B soient solidaires comme dans la seconde, ou qu'ils soient libres et indépendants comme dans la première, la pression de la vapeur reste constante d'un bout à l'autre de l'opération, et a pour valeur, dans le cylindre B, le produit de la pression en A par le rapport inverse des volumes. Nous voyons aussi, chose plus singulière encore, que ces deux expériences sont identiques à celle que j'ai indiquée tout d'abord (p. 50); après l'explosion du diaphragme *bb*, la pression tombe nécessairement de P_0 à $P_0\frac{V_0}{V_1}$; par ce seul fait qu'il n'y a aucun travail externe de rendu.

Dans l'expérience à pistons indépendants, nous avons vu

$$Q_0 = U_0 + AP_0V_0,$$
$$Q_0 = U_1 + AP_1V'_1,$$

pour les quantités de chaleur que rendait la vapeur si l'on condensait à zéro sous la pression constante P_0 ou P_1.

Mais comme $U_1 = U_0$ et $V'_1 = V_0 \frac{P_0}{P_1}$, nous avons

$$Q_0 = U_0 + AP_0V_0 = U_0 + AP_1V_1,$$

c'est-à-dire que la chaleur totale de condensation est la même pour les deux cylindres.

Il découle de tout ce qui précède deux principes de physique extrêmement remarquables.

Quelles que soient les modifications de volume que subisse une vapeur ou un gaz : 1° le produit de la pression externe par le volume reste constant, pourvu qu'il n'y ait aucun travail externe de rendu; 2° et la quantité de chaleur totale rendue par la condensation, sous la pression finale constante P, reste elle-même constante.

Une remarque qui aura aussi frappé le lecteur dès l'abord, c'est que, dans toute notre analyse de ces phénomènes de thermodynamique, nous n'avons pas même eu à prononcer le mot de *température*, bien que le corps que nous avons soumis à diverses expériences change nécessairement de température pendant son passage d'un volume à un autre. Je reviendrai bientôt sur cette remarque capitale qui nous ouvrira un horizon tout nouveau dans l'étude des forces moléculaires.

Pour le moment, je m'arrête sur un autre point essentiel.

Une restriction indispensable s'impose d'elle-même, soit sous forme de correction, soit même sous forme d'exclusion, à notre théorème et à sa démonstration.

Pour bien me faire comprendre, je spécifie de suite par une application directe. Je suppose qu'au lieu d'une vapeur ou d'un gaz pur, nous ayons dans le cylindre A, et avant l'ouverture du robinet r', un mélange d'une vapeur avec un *corps solide ou liquide* à l'état de *poussière infinitésimale*. Il se présentera ici deux cas différents qui doivent attirer notre attention.

1° Le corps mêlé pourra être celui même qui a engendré la vapeur à t_0 et à P_0 (camphre à l'état solide et à l'état de vapeur; eau à l'état liquide et à l'état de vapeur) : à chaque changement de pression, il se vaporisera alors en plus ou moins grande quantité, et en réalité le volume de ce corps sera une variable. 2° Le corps mêlé sera relativement non volatil, et alors il ne fera qu'*occuper* les cylindres avec la vapeur, il jouera le rôle de simple réservoir de chaleur et d'agent mécanique, et nous pouvons regarder son volume comme *invariable*.

Examinons d'abord ce cas.

Soit $(m_0 + \mu_0) = M = 1^{kil}$ la somme des quantités relatives m_0 et μ_0 de vapeur et de corps solide en poussière de notre mélange. Désignons par m_a, μ_a ce qui reste dans le cylindre A pendant la marche des pistons, par m_b, μ_b ce qui a passé en B; par U_a, U'_a, U_b, U'_b, l'énergie *variable* de la vapeur et du solide en A et en B. Notre équation de condition (A) devient ainsi

$$(C) \qquad m_a U_a + \mu_a U'_a + m_b U_b + \mu_b U'_b = C.$$

Nous avons de plus l'équation accessoire

$$m_a + \mu_a + m_b + \mu_b = M = 1.$$

Comme m et μ restent toujours dans les mêmes proportions relatives dans le même cylindre, nous pouvons mettre cette équation sous la forme

$$m_a + \alpha m_a + m_b + \alpha m_b = 1,$$

d'où

$$m_b = \frac{1}{1+\alpha} - m_a.$$

En introduisant ces valeurs dans l'équation (C) et en différentiant, on obtient

$$(G) \quad \left\{ \begin{aligned} &[(U_a + \alpha U'_a) - (U_b + \alpha U'_b)]\, dm + m(dU_a + \alpha dU'_a) \\ &\qquad + \left(\frac{1}{1+\alpha} - m_a\right)(dU_b + \alpha dU'_b) = 0. \end{aligned} \right.$$

Cherchons maintenant à déterminer les deux différentielles partielles $(d\mathrm{U}_a + \alpha\, du'_a)$ et $(d\mathrm{U}_b + \alpha\, du\mathrm{U}'_b)$.

Désignons toujours par P_a, P_b, u_a, u_b les pressions et les volumes spécifiques de la vapeur en A et en B; désignons de plus par u'_a et u'_b les volumes spécifiques de l'unité de poids du solide, il vient ainsi

$$m(d\mathrm{U}_a + \alpha\, d\mathrm{U}'_a) = -\,m\mathrm{A}\mathrm{P}_a(du_a + \alpha\, du'_a),$$

$$\left(\frac{1}{1+\alpha} - m_a\right)(d\mathrm{U}_b + \alpha d\mathrm{U}'_b) = \mathrm{A}\left[\mathrm{P}_a\left(1 - \frac{s}{\mathrm{S}}\right)dv\right]$$

$$-\,\mathrm{P}_a\frac{s}{\mathrm{S}}(d\Upsilon - dv) - \left(\frac{1}{1+\alpha} - m'_a\right)\mathrm{P}_a\frac{s}{\mathrm{S}}(du_b + \alpha\, du'_b),$$

dv étant le volume de mélange à P_a qui passe en B pendant que le piston de A avance de $d\mathrm{V}$, et $d\mathrm{T}$ désignant l'accroissement que prend le mélange en passant de P_a à P_b.

Comme il s'agit ici d'un solide dont la variation de volume est excessivement petite par rapport à celle de la variation P_a à P_b, nous avons

$$du'_a = 0,$$

et, par suite,

$$m(d\mathrm{U}_a + \alpha d\mathrm{U}'_a) = -\,m\mathrm{A}\mathrm{P}_a\, du_a,$$

$$\left(\frac{1}{1+\alpha} - m\right)(d\mathrm{U}_b + \alpha d\mathrm{U}'_b)$$

$$= -\,\mathrm{A}\left[\mathrm{P}_a\frac{s}{\mathrm{S}}\left(d\Upsilon - \frac{\mathrm{S}}{s}\,dv\right) + \left(\frac{1}{1+\alpha} - m\right)\mathrm{P}_a\frac{s}{\mathrm{S}}\,du_b\right).$$

Nous avons comme ci-dessus

$$dv = d\mathrm{V} + m du_a.$$

Mais la valeur de $d\mathrm{T}$ est très-différente de celle que nous avons trouvée d'abord, ou $\frac{\mathrm{S}}{s}\,d\mathrm{V} - (1-m)\,du_b$.

Remarquons, en effet, que $d\mathrm{T}$ n'est pas autre chose que l'espace élémentaire *réellement offert* à la vapeur de A par suite de la marche du piston de B : c'est le volume réellement engendré par ce piston, diminué de l'accroissement

de volume de la masse totale de vapeur arrivée en B. Or, l'espace laissé libre en B, l'espace réellement engendré par le mouvement du piston et qui a pour valeur $\frac{S}{s}dV$ ou $\frac{V_1}{V_0}dV$, lorsqu'il s'agit d'un corps dont toutes les *parties infinitésimales* suivent la même loi d'expansion, cet espace, dis-je, est tout autre si avec le corps qui se détend s'en trouve mêlé un autre dont le volume est invariable.

Si nous désignons par ψ_a et par ψ_b les volumes de solide en A et en B, quand les volumes totaux engendrés dans ces cylindres sont devenus $(V_0 - V_a)$, V_b, nous avons visiblement

$$\frac{V_1 - \frac{V_1}{V_b}\psi_b}{V_0 - \frac{V_0}{V_0 - V_a}\psi_a} = \frac{V_1}{V_0}\left(\frac{1 - \frac{\psi_b}{V_b}}{1 - \frac{\psi_a}{V_0 - V_a}}\right) = \frac{S}{s}\left(\frac{1 - \frac{s\psi_b}{SV_a}}{1 - \frac{\psi_a}{V_0 - V_a}}\right),$$

pour le rapport actuel des volumes libres des deux cylindres, et c'est par ce rapport que nous devons multiplier dV pour avoir le volume réellement rendu libre en B par le mouvement du piston. Il résulte de là

$$dY = \frac{S}{s}dV\left(\frac{1 - \frac{s\psi_b}{SV_a}}{1 - \frac{\psi_a}{V_0 - V_a}}\right) - \left(\frac{1}{1+\alpha} - m\right)du_b,$$

et, par conséquent,

$$\left(\frac{1}{1+\alpha} - m\right)(dU_b + \alpha dU'_b)$$
$$= -AP_a\frac{s}{S}\left[\frac{S}{s}dV\left(\frac{1 - \frac{s\psi_b}{SV_a}}{1 - \frac{\psi_a}{V_0 - V}}\right) - \left(\frac{1}{1+\alpha} - m\right)du_b\right]$$
$$-\frac{S}{s}\left[(dV + mdu_a) - \left(\frac{1}{1+\alpha} - m\right)du_b\right].$$

En introduisant cette valeur et celle de $(dU_a + \alpha dU'_a)$

dans notre équation différentielle complète (G), elle devient, toutes réductions faites,

$$(U_a + U'_a\alpha - U_b - U'_b\alpha)dm - AP_a dV\left(\frac{1-\frac{s\psi_b}{SV}}{1-\frac{\psi_a}{V_0-V}}\right) = 0.$$

On voit d'après cette analyse que nous ne pouvons plus avoir comme ci-dessus

$$(U_a + \alpha U'_a - U_b - \alpha U'_b)dm = 0,$$

d'où

$$U_a + \alpha U'_a = U_b + \alpha U'_b.$$

Il en résulte que P *varie* sans cesse dans les deux cylindres, et que la pression finale ne peut plus avoir pour valeur

$$P_1 = \frac{P_0 V_0}{V_1}.$$

Occupons-nous de la correction que j'ai annoncée plus haut pour la loi

$$PV = P_0 V_0.$$

Nous avons vu que dans l'état actuel de la science nous devons nécessairement considérer un corps quelconque comme formé par une partie *immuable* en volume et par une autre à laquelle seule se rapportent les changements qu'affecte pour nous le volume apparent. Il s'ensuit que la loi ci-dessus ne peut être absolument rigoureuse pour aucune vapeur ou pour aucun gaz. Mais on voit aussi que pour les pressions et les volumes spécifiques des vapeurs les plus denses sur lesquelles nous opérons, la constante Ψ (ou *volume atomique*) est toujours très-petite par rapport au volume apparent. Dans ce cas donc notre loi garde tout au moins un caractère d'approximation très-grande, et si, au lieu de prendre le volume apparent total, nous nous servons de la différence $V - \Psi$, nous pourrons la considérer comme absolument juste relativement à nos moyens d'ob-

servation. Elle devient ainsi

$$P(V - \Psi) = P_0(V_0 - \Psi).$$

Comme à notre zéro le volume apparent des solides et des liquides les plus dilatables ne diffère que peu de Ψ, nous pouvons à ce volume inconnu Ψ substituer le volume connu w du corps pris à zéro ; il vient ainsi

$$P(V - w) = P_0(V_0 - w) \quad \text{ou} \quad Pu = P_0 u_0.$$

Notre théorème cesse complétement d'être correct si au corps solide ou liquide, invariable en volume, que nous avons mêlé à la vapeur, nous substituons un liquide volatil, celui même, par exemple, qui produit notre vapeur. Dans ce cas les deux termes $\alpha du'_a$ et $\alpha du'_b$, que nous avons égalés à zéro, reprennent une valeur toujours sensible par rapport à du_a et du_b, et l'équation différentielle (B) elle-même se trouve modifiée profondément. Les équations de la théorie thermodynamique nous permettent aujourd'hui de trouver facilement ce qui se passe pour un mélange de cette nature. Il est ici à la fois utile et intéressant de spécifier par un exemple bien clair, et de montrer quelle différence radicale il existe entre les résultats donnés par une vapeur pure et par un mélange d'un liquide et de sa vapeur, et aussi quelle différence radicale existe entre les résultats donnés par un semblable mélange, selon qu'il peut ou non se produire un travail externe.

L'énergie virtuelle, dans une vapeur saturée, n'est pas autre chose que la quantité totale de chaleur qu'il a fallu pour évaporer l'unité de poids d'un liquide pris à zéro, sous une pression constante P_0, diminuée de la chaleur qu'a coûté le travail externe rendu pendant cette évaporation. Désignant par Q_0 la chaleur totale d'évaporation, par V_0 le volume de la vapeur à t_0 et à P_0, par w le volume du liquide à zéro, on a, en un mot,

$$U_0 = Q_0 - AP_0(V_0 - w).$$

d'un liquide n'est pas autre chose aussi que
· chaleur qu'il faut pour porter, sous la
'ié de poids de liquide de zéro à t_0, moins
é le travail externe produit par la dila-
·me ce dernier est toujours très-petit,
' $P_0(w_1 - w)$, et il vient, en dési-
qu'ici faussement appelé la ca-
.e,

$$U'_t = \int_0^{t_0} cdt.$$

de l'unité de poids d'un mélange de vapeur
ue son liquide est donc

$$m_0[Q_0 - AP_0(V_0 - w)] + (1 - m_0)\int_0^{t_0} cdt = U_0,$$

m_0 étant le poids de la vapeur dans le mélange.

En partant de là, voyons ce que nous donne ce mélange, s'il passe du cylindre A dans le cylindre B, c'est-à-dire du volume $V_0 = [m_0 u_0 + (1 - m_0) w]$ au volume $V_1 = [m_1 u_1 + (1 - m_1) w]$, lorsque (*fig.* 4) les pistons sont rendus solidaires l'un de l'autre par la roue intermédiaire et qu'il ne peut se produire de travail externe.

Notre équation de condition devient ainsi

$$m_0[Q_0 - AP_0(V_0 - w)] + (1 - m_0)\int_0^{t_0} cdt$$
$$= m_1[Q_1 - AP_1(V_1 - w) + (1 - m_1)]\int_{t_1}^{t_0} cdt,$$

ce qui nous apprend que la quantité de liquide en vapeur sera toujours autre en B à la fin de l'équation qu'en A au commencement. Posons-nous donc pour nouvelles conditions que *tout* le liquide passe *à l'état de vapeur*, et de plus donnons-nous P_1 à l'avance. Il vient ainsi

$$m_1 = 1, \quad (1 - m_1) = 0,$$

et par conséquent

$$m_0[Q_0 - AP_0(V_0 - w) + (1 - m_0)]\int_0^{t_0} cdt = Q_1 - AP_1(V_1 - w).$$

Faisons une application numérique sur la vapeur d'eau. Supposons qu'en A nous ayons d'abord un mélange de m_0 kilogrammes de vapeur saturée à 200 degrés, soit à $P_0 = 158923^{kil}$ (par mètre carré). Nous voulons que le volume de B (ou V_1) soit tel, qu'à la fin de l'opération tout le liquide y soit réduit en vapeur à 100 degrés, soit à $p_1 = 10333^{kil}$. L'équation bien connue de Clausius, ou

$$AP(V - w) = \frac{rP}{T\frac{dP}{dt}},$$

nous donne

$$AP_0(V_0 - w) = 47,133^{cal},$$
$$AP_1(V_1 - w) = 40,205.$$

De plus on a, d'après M. Regnault,

$$Q_0 = 667,5^{cal}, \qquad \int_0^{200} cdt = 203,2^{cal},$$
$$Q_1 = 637, \qquad \int_0^{200} cdt = 100,5.$$

Il vient donc

$$m_0(667,5 - 47,133) + (1 - m_0)203,2 = (637 - 40,205).$$

On trouve ainsi

$$m_0 = 0,9435,$$

c'est-à-dire qu'il faudra que notre kilogramme de mélange à 200 degrés renferme $0^{kil},9435$ de vapeur et $0^{kil},0565$ d'eau. Le volume spécifique de la vapeur d'eau à 200 degrés est $0^{mc},1237$; celle de la vapeur à 100 degrés est $1^{mc},6506$. Il vient donc

$$V_0 = 0,9435(0,1267 - 0,001) + 0,0565.0,001 = 0,11954,$$
$$V_1 = (1,6506 - 0,001) = 1,6495.$$

Notre théorème nous donnerait

$$V = 0,11954 . \frac{158923}{10334} = 1,8385,$$

c'est-à-dire une valeur notablement plus élevée que ne l'est celle du volume que prend réellement la vapeur dans notre appareil.

Rendons maintenant libres les pistons de notre appareil (*fig.* 3).

Mettons en A notre mélange de $0^{kil},9435$ de vapeur et de $0^{kil},0565$ d'eau à 200 degrés et donnons-nous

$$\frac{S}{s} = \frac{158925}{10334} = 15,38.$$

Dans ces conditions, la vapeur passera de A en B sous la pression constante 158923 kilogrammes pour tomber à la pression, constante aussi, 10334 kilogrammes, soit de $15^{atm},38$ à 1 atmosphère. Ici nous ne savons nullement quel sera le volume final en B, ni par conséquent quel sera le travail exécuté par le piston de ce cylindre. Mais nous savons qu'en faisant passer la vapeur dans un condenseur vide de $0^{mc},001$ de capacité sous la pression constante $15^{atm},38$ ou sous la pression constante 1 atmosphère, nous aurons à soustraire la même quantité de chaleur Q_0 pour tout condenser à zéro.

La chaleur que nous rendrait ainsi la vapeur de A est

$$U_0 + AP_0V_0 = m_0[Q_0 - AP_0(V_0 - w) + AP_0V_0] + (1 - m)\left(\int_0^{200} cdt + AP_0w\right),$$

soit

$$m_0Q_0 + (1 - m_0)\int_0^{200} cdt + AP_0w = 0,$$

ce qui nous donne en nombre

$$0,9435.667,5 + 0,0565.203^{\circ},2 + \frac{158923.0,001}{425} = 641^{cal},64.$$

Nous disons que la vapeur en passant en B est tombée à 1 atmosphère. La vapeur saturée à cette température nous rendrait par la condensation à pression constante

$$637 + \frac{10334.0{,}001}{425} = 637^{cal},24.$$

Pour que la vapeur de B puisse nous donner $641^{cal},64$ en la faisant passer en R′ sous la pression 1 atmosphère, il faut donc qu'elle représente

$$641,64 - 637,24 = 4^{cal},4$$

de plus que le même poids de vapeur saturée à 1 atmosphère. Nous voyons donc que malgré les $0^{kil},0565$ d'eau que renferme le kilogramme de mélange en A, la vapeur se *surchauffe* par son passage en B, au lieu de rester saturée, comme dans l'expérience sur les pistons rendus solidaires.

L'ensemble de cette analyse nous apprend :

1° Que la loi

$$PV = P_0 V_0$$

serait rigoureuse pour une vapeur dont toutes les subdivisions infinitésimales suivraient une même loi d'expansion, quelconque d'ailleurs.

2° Que la loi ne peut plus, en thèse générale, être que très-approximative dans la réalité des choses, puisque tout corps gazeux est formé d'un volume Ψ invariable, et d'un volume $(V - \Psi)$ qui seul peut varier suivant une même loi d'expansion.

3° Que la loi cesse complétement d'être correcte si la vapeur est mêlée avec un autre corps (avec son propre liquide, par exemple) qui suit une loi d'expansion différente (1).

---

(1) Bien que dans l'exemple que j'ai choisi le liquide ne soit pas par lui-même expansible, il n'en constitue pas moins dans notre expérience un *corps très-dilatable*, parce qu'en passant de P_0 à P_1 il *s'évapore* partiellement ou totalement.

De ces trois faits découle cette conséquence des plus importantes. Si, dans l'examen d'une vapeur pure, nous trouvons notre théorème

$$PV = P_0 V_0$$

en défaut malgré la correction nécessaire et générale

$$P(V - \Psi) = P_0 (V_0 - \Psi),$$

nous en concluons forcément que cette vapeur n'obéit pas dans toutes ses subdivisions à une même loi d'expansion.

Combinaison des deux lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ *et* (ω).

Posons $P(V - \Psi) = \omega$ et $P_0 (V_0 - \Psi) = \Omega_0$, ce qui nous donne

$$\omega = \Omega_0,$$

et comparons maintenant nos deux lois

$$\omega = \Omega_0 \quad \text{et} \quad \frac{\Theta}{T} = \frac{\Theta_0}{T_0}.$$

Le terme $\Theta_0 = (P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)$ est le travail que représente le passage du volume Ψ au volume $(V - \Psi)$ sous la pression $(P_0 + R_0)$ supposée constante ; c'est ce que j'ai appelé le *travail potentiel constant*.

D'un autre côté, le produit $P_0 (V_0 - \Psi)$ est le travail externe que représente le passage du corps du volume Ψ au volume $(V_0 - \Psi)$ sous la pression P_0 supposée constante ; c'est ce que j'appellerai le *travail potentiel externe*. Au premier abord, on ne voit point ce que ces lois peuvent avoir de commun ; bien plus, elles semblent même contradictoires. Voyons cependant ce qui découle de la combinaison de ces deux rapports,

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{\Theta_0}{T_0} \quad \text{et} \quad \frac{\omega}{\Omega_0} = 1.$$

Supposons qu'une vapeur saturée ou surchauffée, dont le volume spécifique est V_0, passe brusquement, et sans

rendre de travail externe, à un volume quelconque $V > V_0$.

D'après le théorème que j'ai démontré en dernier lieu, sa pression externe tombera de P_0 à

$$P = P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi} \right),$$

si cette vapeur est *homogène dans toute son étendue*, quelle que puisse être la température qu'elle prenne par suite de cette détente.

Désignons cette température (absolue) par T; désignons aussi par T_0 la température absolue qui répondait au volume V_0 et introduisons notre valeur de P dans l'équation générale $\frac{\Theta}{T}$. Il vient

$$R + P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi} \right) = (P_0 + R_0)(V_0 - \Psi) \frac{T}{(V - \Psi) T_0},$$

d'où l'on tire

$$R(V - \Psi) = \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{T_0} T - P_0 (V_0 - \Psi).$$

Désignons par θ le changement de température qu'a éprouvé la vapeur par suite du travail interne auquel a donné lieu la détente, il viendra

$$T = T_0 - \theta,$$

et

$$R(V - \Psi) = \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{T_0} (T_0 - \theta) - P_0 (V_0 - \Psi).$$

Cette équation, différentiée par rapport à V, R et θ, devient

$$(V - \Psi) dR + R dV = - \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{T_0} d\theta.$$

Nous disons que le changement de température θ est dû au travail interne qui résulte du changement de volume V_0 à V. Mais si la vapeur est homogène dans toute son étendue et dans ses divisions infinitésimales, il est évident que tout le travail interne est dû à l'accroissement de

distance des atomes, ou, ce qui est la même chose, à l'accroissement de volume $V - V_0$, et l'on a

$$K\,d\theta = AR\,dV,$$

K étant la capacité absolue et invariable du corps, et A étant l'équivalent calorifique du travail; il vient donc

$$d\theta = \frac{A}{K} R\,dV,$$

et par conséquent

$$(V-\Psi)\,dR + R\,dV = -\frac{A(P_0+R_0)(V_0-\Psi)}{KT_0} R\,dV,$$

d'où

$$\frac{dR}{R} = -\left[\frac{A(P_0+R_0)(V_0-\Psi)}{T_0 R} + 1\right]\frac{dV}{(V-\Psi)}.$$

En intégrant entre les limites $R = R_0$, $R = R$, $V = V_0$, $V = V$, nous avons

$$\log\left(\frac{R_0}{R}\right) = \left[\frac{(P_0+R_0)(V_0-\Psi)A}{T_0 K} + 1\right]\log\left(\frac{V-\Psi}{V_0-\Psi}\right),$$

d'où il résulte

$$R = R_0\left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta}$$

en posant

$$\frac{A(R_0+P_0)(V_0-\Psi)}{KT_0} + 1 = \beta \quad \text{et} \quad \frac{V_0-\Psi}{V-\Psi} = \frac{u_0}{u}.$$

Telle est donc la relation remarquable qui existe entre le *volume différentiel u*, u_0 d'une vapeur ou d'un gaz et la pression interne, si cette vapeur ou ce gaz sont soumis réellement dans toute leur étendue à la même loi d'expansion. Et ici encore, si l'application numérique de cette loi aux phénomènes nous conduit à des résultats en apparence incorrects, nous en conclurons forcément que R n'est point une *quantité homogène.*

En introduisant la valeur ci-dessus de R dans l'équa-

tion $\frac{\Theta}{T}$, nous avons maintenant généralement

$$\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right) \qquad P + R_0 \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta} = (P_0 + R_0)\frac{u_0}{u}\frac{T}{T_0},$$

équation qui ne renferme plus que trois variables susceptibles chacune d'une mesure expérimentale directe, et qui s'applique à une vapeur quelconque à partir du point de saturation inclusivement, jusque, inclusivement aussi, à celui où par une addition de calorique, par la surchauffe, en un mot, cette vapeur a été de fait convertie en un gaz parfait.

Rien n'est plus facile maintenant que d'arriver à l'aide de cette équation fondamentale à d'autres très-variées dont l'ensemble pourrait servir à édifier une théorie complète des machines où la vapeur est employée à l'état de surchauffe. Dans ces *Annales*, consacrées plus particulièrement aux progrès de la science pure, je crois devoir m'abstenir d'entrer dans des détails d'une nature en quelque sorte technique, et je me bornerai à citer un seul exemple particulier des plus intéressants en lui-même. Cet exemple répond à une série d'expériences sur la détente de la vapeur d'eau surchauffée, que j'ai faites en commun avec mon savant ami, A. Cazin, et dont les résultats ont paru dans un Mémoire spécial.

Supposons qu'une vapeur surchauffée à une température T_0 se détende de la pression initiale P_0 jusqu'à une pression P_1, supérieure ou égale à celle du point de saturation, sans recevoir de chaleur externe et en rendant tout le travail externe dont elle est capable. On peut se demander quelles seront, dans ces conditions spéciales, les relations qui existeront à chaque instant entre la pression, le volume spécifique, la température, le travail interne et travail externe.

Désignons par T, v, P la température absolue, le volume ...e et la pression, variables, qui se répondent à chaque

instant de la détente. Le travail total élémentaire exécuté aura pour expression

$$d\Phi = \left[P + R_0 \left(\frac{v_0 - \Psi}{v - \Psi} \right)^{\beta} \right] dv = (P_0 + R_0) \left(\frac{v_0 - \Psi}{v - \Psi} \right) \frac{T}{T_0} dv.$$

A la place de $(v - \Psi)$ nous pouvons écrire approximativement $(v - w_0)$ ou u et nous avons

$$d\Phi = (P_0 + R_0) \frac{u_0}{u} \cdot \frac{T}{T_0} du.$$

Puisque la détente se fait sans addition ni soustraction externes de chaleur, la variation de température sera proportionnelle au travail total à chaque instant exécuté, et l'on aura

$$- K\, dT = A\, (P_0 + R_0) \frac{u_0}{u} \cdot \frac{T}{T_0} du,$$

d'où l'on tire facilement

$$\log \frac{T_0}{T} = \frac{A\,(P_0 + R_0)\, u_0}{K\, T_0} \log \left(\frac{u}{u_0} \right),$$

ou

$$\frac{T_0}{T} = \left(\frac{u}{u_0} \right)^{\frac{A\,(P_0 + R_0)\, u_0}{K\, T_0}} = \left(\frac{u}{u_0} \right)^{\beta - 1},$$

ou

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{u_0}{u} \right)^{\beta - 1},$$

puisque nous avons posé ci-dessus

$$\beta = 1 + \frac{A\,(P_0 + R_0)\, u_0}{K\, T_0}.$$

En écrivant dans notre équation générale $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega \right)$ cette valeur de $\left(\frac{T}{T_0} \right)$, il vient

$$P + R_0 \left(\frac{u_0}{u} \right)^{\beta} = (P_0 + R_0) \left(\frac{u_0}{u} \right)^{\beta},$$

ou

$$P = P_0 \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta},$$

équation qui nous fait connaître la relation très-simple qui existe à chaque instant entre la pression de la vapeur et son volume différentiel. Au point de saturation (p_1, u_1, T_1), on a

$$P_1 = P_0 \left(\frac{u_0}{u_1}\right)^{\beta}.$$

De même, si à la place de $\left(\frac{u_0}{u}\right)$ nous écrivons sa valeur

$$\frac{u_0}{u} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\beta-1}},$$

il vient

$$P + R_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\beta}{\beta-1}} = (P_0 + R_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{1}{\beta-1}} \cdot \frac{T}{T_0}$$

$$= (P_0 + R_0) \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\beta}{\beta-1}},$$

ou

$$P = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{\beta}{\beta-1}} = P_0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\alpha},$$

en faisant $\frac{\beta}{\beta-1} = \alpha$.

En désignant par P_1 la pression qui répond au point de saturation dont la température (absolue) est T_1, on a aussi

$$P_1 = P_0 \left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{\alpha}.$$

Il résulte de là que si l'on veut qu'une vapeur se détende au point de saturation P_1, il faudra la surchauffer

de T_1 à

$$T_0 = T_1 \left(\frac{P_0}{P_1}\right)^{\frac{1}{\alpha}}.$$

La chaleur employée en travail interne nous est donnée par l'équation

$$q = AR_0 \int \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta} du,$$

et la chaleur consommée en travail externe l'est par l'équation

$$q = AP_0 \int \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta} du.$$

Le problème est, comme on voit, résolu dans tout son ensemble.

Je passe maintenant à la discussion de nos lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, (ω) et $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ et à leur vérification expérimentale.

Discussion des deux lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ *et* (ω), *et de leur dérivée* $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$. *Invariabilité de la capacité absolue* K.

Au premier abord, on ne voit en aucune façon ce que peuvent avoir de commun nos deux lois fondamentales $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et (ω); et, par conséquent, leur dérivée $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ ne semble qu'une combinaison forcée de deux équations dont l'une $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ a, en apparence, une origine hypothétique, et dont l'autre même semble paradoxale : une origine hypothétique en raison de la nature des deux éléments Ψ et R, en apparence paradoxale, puisque la température d'une vapeur varie toujours quand elle passe du volume V_0 au volume $V > V_0$.

Cependant, la démonstration du théorème

$$(\omega) \qquad PV = P_0V_0$$

ne repose sur aucune hypothèse et est aussi rigoureuse, au point de vue mathématique, qu'aucune de celles de la thermodynamique. Nous sommes donc obligés d'accepter ce théorème tel quel et de chercher une explication physique qui écarte l'apparence paradoxale. Rien n'est plus facile si nous acceptons l'existence physique du terme R, avec toutes ses conséquences; rien n'est plus impossible si nous la rejetons, et si nous nous obstinons à ne rien conclure des faits les plus propres à conduire à un principe général. Pour être concis, je me borne ici à expliquer au lieu de critiquer. Nous disons que quand une vapeur (ou même un gaz) passe sans rendre de travail externe d'un volume à un autre plus grand, il y a toujours un changement de température; par quelle raison se maintient donc la relation

$$PV = P_0V_0.$$

Tel est, de fait, l'énoncé de la loi de Mariotte, qui cependant n'est même approximative que quand un gaz, en changeant de volume, ne change en aucune façon de température. Comment expliquer ce fait?

La loi réelle d'expansion, à température constante, d'une vapeur comme d'un gaz, est

$$P + R = (P_0 + R_0)\,\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}.$$

En laissant cette vapeur ou ce gaz se détendre sans lui opposer d'obstacle (expérience du cylindre, *fig.* 2), nous empêcherons la production de tout travail externe. Mais la pression interne R, qui est due à l'attraction réciproque des atomes, ne cesse pas d'agir parce que nous suspendons la résistance P pendant la détente : il se produit donc tou-

t et nécessairement un travail interne positif ou néga-

ar les atomes, en s'écartant, surmontent l'effort R ou

lui obéissent; c'est ce travail qui entraîne le changement de température produit par l'expansion brusque. Pour que la relation

$$(\omega) \qquad PV = P_0V_0 \quad \text{ou} \quad P(V-\Psi) = P_0(V_0-\Psi)$$

subsiste malgré ce changement de température (positif ou négatif), il suffira donc que R varie en fonction de la distance des atomes d'une certaine façon convenable. Si, par exemple, il y a refroidissement, il suffira que R *diminue assez rapidement* par l'accroissement de V, pour que la pression externe ne faiblisse que dans le rapport

$$P = \frac{P_0(V_0-\Psi)}{V-\Psi}.$$

Il suffira, en un mot, que l'on ait

$$R = \frac{(P_0+R_0)(V_0-\Psi)}{T_0}\cdot\frac{T_0-\theta}{V-\Psi} - P_0(V_0-\Psi)\cdot\frac{1}{V-\Psi},$$

θ étant le changement de température dû au travail interne L. Tel est le caractère vraiment remarquable du phénomène physique, et telle en est l'explication naturelle aussi.

Ainsi, non-seulement l'existence même de la pression interne R est démontrée et l'emploi de ce terme est justifié, mais la forme précise de la relation qui existe entre R et V, entre la pression interne et la distance des atomes, est déterminée à l'aide du théorème $PV = P_0V_0$.

Je dois fixer l'attention du lecteur sur un autre terme que renferme l'une de nos équations, et qui d'ailleurs s'est montré à nous à plusieurs reprises dans le cours de ce travail : je veux parler du terme K, qui désigne la *capacité calorifique* réelle ou *absolue* des corps. J'ai montré dans mon ouvrage (p. 313 et suiv.) comment on peut déterminer sa valeur pour tous les corps, et quelles sont les causes d'incertitude qui peuvent se présenter dans cette détermi-

nation. Je vais ici revenir sous la forme la plus concise sur ce beau sujet.

La capacité absolue est la quantité de chaleur qu'il faut pour modifier d'un degré centigrade la température de l'unité de poids d'un corps, *abstraction faite de tout travail interne et externe.* Il est impossible d'en déterminer directement la valeur, puisqu'il se produit toujours un travail interne quand nous échauffons ou refroidissons un corps. Cependant, cette détermination ne présente point d'incertitude quand, d'une manière ou d'une autre, nous pouvons évaluer ce travail; mais ces cas sont très-limités, car ils se bornent, comme nous allons voir, à trois gaz.

Les beaux travaux de M. Regnault nous ont appris: 1° que pour l'azote, l'oxygène et l'hydrogène, le coefficient de dilatation est sensiblement constant et a pour valeur 0,003665; 2° que pour ces mêmes gaz, la capacité calorifique à pression constante est elle-même constante, ce qui est la conséquence du premier fait. Si nous désignons par C_p la capacité à pression constante de ces corps, et par Δ la densité à la pression d'une atmosphère, par exemple, ou de 10 333 kilogrammes par mètre carré, nous avons visiblement

$$K = C_p - \frac{10333.0,003665}{425.\Delta},$$

car le second terme du membre gauche exprime la chaleur représentée par le travail externe, le seul (à fort peu près) qui s'opère pendant qu'on échauffe de 1 degré le kilogramme de gaz, et la capacité absolue n'est autre chose ici que la capacité à pression constante, diminuée de cette partie due au travail. Il vient ainsi très-approximativement :

Pour l'oxygène.....	$K = 0,1551$
Pour l'azote.....	$K = 0,1712$
Pour l'hydrogène.....	$K = 2,4153$

Ils très-approximativement. Dans ces gaz eux-mêmes,

nous ne pouvons regarder le travail interne et inconnu comme absolument nul, et, rigoureusement, nous avons

$$K = 0{,}1551 - AL$$
$$K = 0{,}1712 - AL'$$
$$K = 2{,}4153 - AL''$$

Comme L ne peut être déterminé directement, et que sa valeur est d'autant plus grande que les atomes sont plus rapprochés, il semble que l'oxygène, l'azote et l'hydrogène soient les seuls corps dont nous connaissions la capacité absolue avec un degré suffisant d'exactitude. Une des plus belles lois de la physique moderne vient ici à notre aide et nous permet non-seulement de connaître K pour *quelques* corps, mais pour *tous* les corps dont la composition chimique est bien déterminée.

Multiplions nos trois valeurs de K par les poids atomiques respectifs des trois gaz, ou 100, 87,5, 6,25, il vient :

Oxygène.....	15,51
Azote.....	15,069
Hydrogène.....	15,069

c'est-à-dire trois nombres presque identiques, comme le veut la loi de Dulong et Petit. Ces nombres seraient tout à fait égaux : 1° si L était absolument nul; 2° et si C_p pouvait être déterminé avec une rigueur suffisante. Par la raison que L n'est pas absolument nul, nous pouvons prendre pour le moment le nombre 15 comme le plus près de la vérité. Il résulte de là que, si nous prenons toujours le kilogramme pour unité, il faudrait $0^{cal},15$ pour élever de 1 degré la température de 1 kilogramme d'oxygène, de $0^{kil},875$ d'azote et de $0^{kil},0625$ d'hydrogène *si tout travail interne était nul.* Et, en général, étant E le poids atomique d'un corps simple quelconque, on a pour la valeur de sa capacité absolue

$$K = \frac{100.0,15}{E}.$$

Pour les corps composés, on a

$$K = \frac{0,15.100\,(n_0 + n_1 + n_2 + \ldots)}{n_0 E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2 + \ldots}.$$

Lorsqu'il s'agit de corps gazeux, les valeurs trouvées pour K à l'aide de cette équation s'approchent assez des capacités à volume constant calculées par la méthode ci-dessus, pour que chacun admette volontiers que K est effectivement la capacité réelle, tout décompte fait de la chaleur que coûte le travail interne. Ainsi, pour bien faire saisir ce qui précède, si nous appliquons notre équation à l'oxyde de carbone, nous trouvons

$$K = \frac{0,15.100\,(1+1)}{100+75} = 0,17143$$

pour la capacité absolue de ce gaz. D'après M. Regnault, sa capacité à pression constante est 0,245 : si de ce nombre nous retranchons la valeur trouvée pour $\frac{P\alpha}{435\Delta}$, c'est-à-dire pour la chaleur que coûte le travail externe, il reste 0,1729, nombre qui ne diffère de K que de

$$(0,17290 - 0,17143) = 0,00147.$$

Chacun admettra volontiers que le travail interne dû à l'écartement des atomes pendant l'échauffement peut coûter $\frac{0,00147}{0,17143} = 0,008$ ou les 8 millièmes de ce qu'il faut de chaleur pour modifier réellement de 1 degré la température de 1 kilogramme de gaz.

Mais la question change lorsque des corps gazeux nous passons aux liquides et aux solides. Ainsi, en appliquant notre équation à l'eau, nous avons

$$K = \frac{15\,(1+2)}{100 + 2.6,25} = 0,4,$$

ce qui nous apprend que la capacité absolue de l'eau à

l'état gazeux, liquide ou solide, est les $\frac{4}{10}$ seulement de celle qu'on adopte pour l'eau liquide à zéro, comme terme de comparaison pour tous les autres corps, et ce qui nous apprend par conséquent que quand nous portons de zéro à 1 degré, la température de 1 kilogramme d'eau, les $\frac{6}{10}$ d'une calorie sont consommés en travail interne (car le travail externe est en quelque sorte nul ici). Un tel résultat peut nous étonner à première vue. Comment, dira-t-on, en effet, le dérangement des atomes peut-il représenter jusqu'à $425.0,6 = 255^{kgm}$ de travail, lorsqu'il s'agit d'un liquide, *d'un corps sans cohésion?*

La différence considérable qui existe entre la capacité de certains corps à l'état de gaz et celle des mêmes corps à l'état liquide a effectivement étonné plusieurs physiciens, et les a portés à croire que la capacité calorifique change avec l'état des corps. Notre étonnement, toutefois, disons-le de suite, repose ici sur une erreur radicale que nous commettons en affirmant qu'un liquide n'a que peu ou point de cohésion. Je présenterai dans un autre travail quelques considérations très-simples sur les vraies conditions d'équilibre interne des corps en général; ici, je me borne à relever l'erreur dont je parle, et rien n'est plus facile.

Pour qu'un corps affecte l'état liquide, il faut et il suffit que chaque atome, en quelque position qu'il se trouve dans le sein de la masse, soit sollicité en toute direction par des forces égales en intensité, quelle que soit d'ailleurs la valeur absolue de cette intensité en elle-même. Dans ces conditions, en effet, chaque atome est comme libre au milieu de tous les autres, et, par conséquent, aucun procédé mécanique direct ne peut nous donner une idée quelconque de la tendance qu'ils ont les uns vers les autres. La résistance au mouvement qu'éprouve un solide au sein d'une masse d'eau, par exemple, dépend à peu près exclusivement de la masse de l'ensemble des parties fluides que ce solide met en mouvement en se déplaçant : cette résistance

n'est pas plus grande à 8000 mètres de profondeur sous l'Océan qu'à la surface, c'est-à-dire sous une pression de 800 atmosphères que sous une pression de 1 atmosphère; et à cette pression externe il peut s'en ajouter une interne de 800, de 8000, de 80 000 atmosphères, sans rien changer du tout aux choses. D'un autre côté, lorsque, de la surface d'une nappe liquide, nous détachons une gouttelette à l'aide d'un corps solide mouillé par le liquide, l'effort nécessaire ne peut nous donner qu'une idée fausse de la cohésion; car, en raison de la fluidité même des parties, la petite colonne que nous soulevons s'amincit très-rapidement et se rompt sous son propre poids. Quand l'attraction moléculaire, quand la pression interne représenterait un million d'atmosphères, le résultat serait le même que si elle n'en représentait qu'une seule.

Les considérations si simples qui précèdent nous montrent que nous n'avons en aucune façon lieu d'être étonnés si, dans un corps qui nous semble dénué de cohésion, l'attraction moléculaire est pourtant très-considérable et donne lieu, quand le corps reçoit de la chaleur, à un travail interne et à une consommation de chaleur très-considérables aussi : et tout l'ensemble de ce travail va nous montrer combien nous nous tromperions, non-seulement quant aux liquides, mais même quant aux vapeurs, en pensant que dans ces corps la cohésion, l'attraction moléculaire est nulle.

L'exactitude des résultats donnés par l'équation

$$K = \frac{15\,(n_0 + n_1 + n_2 + \ldots)}{n_0 E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2 + \ldots}$$

dépend évidemment, entre autres, de l'exactitude des valeurs que nous attribuons aux termes n_0, n_1, n_2,..., c'est-à-dire au nombre d'atomes que représente l'équivalent chimique $(n_0 E_0 + n_1 E_1 + n_2 E_2)$ d'un corps. Si le chimiste se trompe sur ces nombres, la valeur de K ne peut être que fausse. En ce sens donc, la thermodynamique

devient une science désormais inséparable de la chimie, et nous ne tarderons pas à nous assurer que ce n'est pas là le seul point de vue positivement établi maintenant entre la chimie et l'analyse mathématique.

Si, pour cinq des liquides que j'ai soumis à l'étude, nous partons des formules atomiques admises généralement par les chimistes, nous arriverons aux résultats suivants :

Eau.	$K = \frac{15(1+2)}{112,5} = 0,4.$
Équivalent chimique 112,5..	C = 1, capacité vulgaire du liquide de 0° à 0° + *dt*.
1 oxygène, 2 hydrogène....	C_p = 0,475, capacité de la vapeur à 1 atmosphère.
Bichlorure de carbone.... .	$K = \frac{15(2+4)}{1035,3} = 0,0869313.$
Équivalent chimique 1035,3.	C = 0,19798, capacité vulgaire du liquide de 0° à 0° + *dt*.
2 carbone, 4 chlore.....	C_p = ?
Sulfure de carbone.....	$K = \frac{15(2+1)}{477,32} = 0,0942764.$
Équivalent chimique 477,32.	C = 0,23523, capacité vulgaire du liquide de 0° à 0° + *dt*.
2 soufre, 1 carbone	C_p = 0,15696, capacité de la vapeur à 1 atmosphère.
Alcool éthylique.....	$K = \frac{15(2+4+12)}{575} = 0,45341.$
Équivalent chimique 575...	C = 0,54754, capacité vulgaire du liquide de 0° à 0° + *dt*.
2 oxyg., 4 carbone, 12 hydr.	C_p = 0,45341, capacité de la vapeur à 1 atmosphère.
Éther sulfurique.....	$K = \frac{15(2+8+20)}{925} = 0,486487.$
Équivalent chimique 925....	C = 0,52901, capacité vulgaire du liquide de 0° à 0° + *dt*.
2 oxyg., 8 carbone, 20 hydr.	C_p = 0,47966, capacité de la vapeur à 1 atmosphère.

Les valeurs que j'ai indiquées pour C et pour C_p sont celles qu'a trouvées M. Regnault.

Les valeurs de K, quant aux quatre premiers liquides, sont toutes supérieures à C et à C_p; et il en doit être ainsi puisque C et C_p ne sont que la somme de K et de la chaleur consommée en travail interne et externe quand le liquide s'échauffe de *dt*. L'éther seul présente une exception; la capacité à pression constante de sa vapeur étant d'après M. Regnault 0,47966, tandis que nous avons $K = 0{,}486487$; je reviendrai dans les conclusions de ce travail sur cette exception et sur le sens qu'elle peut avoir, si elle est réelle, et si K et C_p sont corrects.

Applications de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ *aux vapeurs.*

L'équation dérivée $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ ne renferme de fait qu'un seul terme inconnu, c'est R_0, et une fois que nous l'avons déterminé pour un volume quelconque d'une vapeur, nous pouvons le déterminer pour tous les volumes voulus. J'ai indiqué dans mon ouvrage plusieurs méthodes pour arriver à la valeur de ce terme; ici provisoirement je n'emploierai que la méthode la plus directe et la plus naturelle, sauf à parler plus tard des autres.

Si au lieu de laisser à P, V ou *u* et T leur forme générale et quelconque, nous prenons au contraire des valeurs connues et correspondantes de ces éléments, notre équation devient

$$P_1 = (P_0 + R_0)\frac{u_0}{u_1}\cdot\frac{T_1}{T_0} - R_0\left(\frac{u_0}{u_1}\right)^{1+\frac{(P_0+R_0)u_0}{425\,KT_0}},$$

ou bien

$$\left(P_0\cdot\frac{u_0}{u_1}\frac{T_1}{T_0} - P_1\right) = R_0\left(\frac{u_0}{u_1}\right)^{1+\frac{(P_0+R_0)u_0}{425\,KT_0}}.$$

ous cette forme, elle est des plus incommodes à résoudre

par rapport à R_0. Si nous divisons par R_0 et si nous prenons les logarithmes, elle devient

$$\log\left[\left(P_0\frac{u_0}{u_1}\cdot\frac{T_1}{T_0}-P_1\right):R_0+\frac{u_0}{u_1}\cdot\frac{T_1}{T_0}\right]=\left[1+\frac{(P_0+R_0)u_0}{425\,KT_0}\right]\log\frac{u_0}{u_1},$$

ou

$$\log\left(\frac{A}{R_0}+B\right)=C(D+R_0)\log\frac{u_0}{u_1},$$

d'où, par tâtonnements successifs, il est au contraire facile de tirer la valeur de R_0.

Un exemple va d'ailleurs rendre très-clair ce genre de calcul. Je le prends sur la vapeur d'eau comme point de départ.

A 100 degrés la pression de cette vapeur est 1 atmosphère ou 10333 kilogrammes par mètre carré; à cette température on a

$$\frac{T\,dp}{p\,dt}=(100+273)\,0,035775=13,3441,$$
$$r=536,5,$$

d'où

$$A\,pu=\frac{rp}{T\frac{dp}{dt}}=\frac{536,5}{13,3441}=40,20503,$$

et par conséquent

$$u=\frac{425.40,20503}{10333}=1,653647,$$

ce qui donne pour le volume de 1 kilogramme de vapeur saturée d'eau à 1 atmosphère

$$V=1,653647+0,001043=1,65469.$$

De même, à 200 degrés nous avons

$$p=15892^{3\,kil}$$
$$P=15^{atm},38021$$
$$r=464,3$$
$$\frac{T\,dp}{p\,dt}=9,850698,$$

d'où

$$A\rho u = \frac{464,3}{9,850698} = 47,133716,$$

et par suite

$$u = \frac{425.47,133716}{158923} = 0,12604739.$$

D'après mes expériences sur la dilatation des liquides, le volume de 1 kilogramme d'eau à 200 degrés est

$$0,0011544.$$

Le volume de 1 kilogramme de vapeur saturée à 200 degrés est donc

$$V = 0,12604739 + 0,0011544 = 0,12720179.$$

La valeur u dans mes équations est, rigoureusement parlant, comme on a vu,

$$u = V - \Psi.$$

Mais ici nous pouvons poser très-approximativement $\Psi = 0,001$, d'où il résulte

100°	1^{atm}	$u_0 = 1,65369,$
200°	$15^{atm},38021$	$u_1 = 0,12620179.$

En désignant maintenant par R_0 la pression interne de la vapeur d'eau à 100 degrés et à 1 atmosphère, pression exprimée elle-même en atmosphères, notre équation ci-dessus devient

$$\log\left[\left(\frac{1.1,65369.473}{0,12620177.373} - 15,38021\right) : R_0 + \frac{1,65369.473}{0,12620177.373}\right] \left[1 + \frac{10333(1+R_0)1,65369}{425.373.0,4}\right] \log\left(\frac{1,65369}{0,12620177}\right),$$

ou

$$\log\left(\frac{1,236346}{R_0} + 16,616556\right) [1 + 0,2694777(1+R_0)] \log 13,103542,$$

ou enfin, tout calcul fait,

$$\log\left(\frac{1,23634}{R_0}+16,616556\right)=0,30111136\,(4,710882+R_0).$$

De cette équation on tire

$$R_0=0^{atm},106535$$

pour la *pression interne* approximative de la vapeur d'eau à 100 degrés et à 1 atmosphère; il en résulte pour la valeur de β

$$\beta=[1+0,2694777\,(1+0,106535)]=1,2982.$$

Notre équation générale $\left(\frac{\theta}{T},\omega\right)$, appropriée à la vapeur d'eau, devient ainsi, toutes réductions faites,

$$P=0,00490580\frac{T}{V}-0,106535\left(\frac{1,65369}{V}\right)^{1,2982}.$$

J'ai remplacé u par V, parce que dans les limites où nous pouvons expérimentalement vérifier cette équation, on a très-sensiblement

$$V=(u+\omega-0,001)=V-\Psi.$$

En procédant par le bichlorure et le sulfure de carbone, absolument comme je viens de le faire quant à la vapeur d'eau, on arrive aux deux équations suivantes :

Bichlorure.. $P=0,00085195\,12\frac{T}{V}-0,7275\left(\frac{0,1637}{V}\right)^{1,2383}$.

Sulfure..... $P=0,00135095\,08\frac{T}{V}-0,4366\left(\frac{0,22738}{V}\right)^{1,3484}$.

Nous avons donc trois équations rationnelles à l'aide desquelles, étant données deux des trois variables P, V et T, nous pouvons déterminer la troisième pour toute température prise à partir du point de saturation et au-dessus de ce point.

Ces équations rationnelles recevront probablement des modifications dans leurs coefficients et exposants numé-

riques, lorsque les travaux de M. Regnault sur la densité des vapeurs auront été publiés. Pour le moment, je ne puis les soumettre qu'à une vérification en quelque sorte indirecte, c'est-à-dire en partant des valeurs de V déduites de la formule fondamentale

$$u + w = \frac{425(\mathrm{A}pu)}{p} + w = \left(\frac{rp}{\mathrm{T}\frac{dp}{dt}}\right)\frac{425}{p} + w.$$

Mais cette vérification présente déjà un grand intérêt. Le tableau suivant indique la pression calculée en introdui-

t	$V - w_0$	$(P+R)$	R	P	
				calculé.	observé.
			VAPEUR D'EAU.		
0°	210,66	0,0063202	0,0001957	0,0061245	0,005896
40	19,644008	0,077913	0,004269	0,07364	0,072235
80	3,378187	0,510946	0,027045	0,4839	0,46664
120	0,87526	2,1939	0,24206	1,95184	1,96222
160	0,300202	7,03382	0,9686	6,06522	6,12055
240	0,061515	40,23338	7,17841	32,7549	32,8595
			VAPEUR DE BICHLORURE DE CARBONE.		
0	3,2653	0,071215	0,01787	0,05335	0,04335
40	0,58188	0,45537	0,1513	0,30408	0,2826
100	0,096884	3,2828	1,3943	1,8885	1,9304
120	0,061012	5,4972	2,4748	3,0224	3,1496
200	0,011383	33,581	18,4989	15,082	14,5787
			VAPEUR DE SULFURE DE CARBONE.		
0	1,762847	0,209212	0,02759	0,1816	0,1633
40	0,312731	1,024613	0,19544	0,8292	0,8125
100	0,0848627	5,94542	1,65192	4,2935	4,375
120	0,0556567	9,56257	2,92216	6,6404	6,7747
200	0,0141457	45,64284	18,72796	26,915	25,6614

sant dans nos équations les valeurs de V et de T ou $(273+t)$ que j'ai données (p. 7 et suiv.) et résolvant par rapport à P.

En ce qui concerne la vapeur d'eau, l'accord entre les deux colonnes de P est remarquable et s'étend à des limites où probablement on ne pourra même jamais vérifier directement ni r ni u (ou V). En ce qui concerne les deux autres liquides, l'accord est encore très-satisfaisant. Il est plus que probable qu'à l'aide de quelques déterminations directes de V, on arriverait pour ces trois corps à des valeurs plus correctes de β et R_0, et qu'ainsi l'équation deviendrait encore plus approximative.

Il est certainement regrettable que l'on ne puisse pas soumettre à l'examen d'autres vapeurs d'une composition bien fixe et définie; celle des chlorures d'étain, de soufre, de phosphore, par exemple; mais la nature corrosive de ces corps est un obstacle à peu près insurmontable dans de semblables recherches. Au surplus, je pense qu'une étude approfondie de trois vapeurs aussi caractéristiques et aussi distinctes entre elles que celle de l'eau, du bichlorure, du carbone et du sulfure de carbone sera suffisante pour nous permettre de reconnaître dans quelles limites une même loi rationnelle s'applique à tous les corps possibles.

Quant à l'existence même de la loi naturelle $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ et à son caractère rationnel, s'il restait encore un doute à leur égard dans l'esprit du lecteur, il serait dissipé par les deux applications suivantes.

Occupons-nous d'abord de la vapeur d'alcool.

Nous avons trouvé pour ce corps

$$K = 0,4695652.$$

D'après ma table de la page 10, le volume différentiel de la vapeur saturée d'alcool est

$$u_0 = 3,5046 \text{ à } 40^\circ \text{ et à } 0^{atm},1759$$
$$u_1 = 0,0591 \text{ à } 160^\circ \text{ et à } 12^{atm},2155$$

température la plus écartée de ces deux points, et le volume qui y répond; j'écris

$$P = 0,0031920334\left(\frac{273+80^{\circ}}{0,08578}\right) - 2,3825\left(\frac{0,2794}{0,08578}\right)^{1,15953},$$

d'où l'on tire

$$P = 13^{atm},13579 - 9^{atm},36886 = 3^{atm},76693.$$

La pression de la vapeur d'éther à 80 degrés est, d'après M. Regnault, $3^{atm},977$.

Il est, je pense, impossible de confirmer d'un coup et d'une manière plus complète, non-seulement le caractère rationnel de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$, mais encore l'exactitude des éléments si nombreux qui y entrent.

Le lecteur doit être frappé maintenant de la nécessité qu'il y a désormais à introduire dans les équations la variable R. Cet élément, que j'ai appelé la pression interne, et qui constitue de fait la *cohésion* d'une vapeur, prend, en effet, des valeurs tellement élevées dans les vapeurs fortement comprimées ou très-denses, qu'on commettrait les erreurs les plus grossières en essayant encore d'appliquer à ces corps les anciennes lois de physique, à peine correctes pour les gaz eux-mêmes. L'analyse suivante va encore mieux faire ressortir la réalité de l'existence de R, s'il pouvait rester le moindre doute dans l'esprit de quelqu'un à ce sujet.

Lorsque la vapeur passe brusquement et sans rendre de travail externe, sans recevoir ni perdre de chaleur extérieurement, d'une pression P_0 à une autre $P < P_0$, elle éprouve toujours un changement de température notable, si c'est là ce qui constitue précisément (p. 48) la singularité du deuxième

$$P_0 V_0 \quad \text{ou} \quad P_0 V - \Psi = P_0 V_0 - \Psi).$$

cription même de l'expérience, ce changement

de température ne peut être dû absolument qu'au travail interne qui s'opère dans une vapeur. Occupons-nous d'en déterminer la valeur rationnelle (approximative).

Soit R_0 la pression interne d'une vapeur dont le volume différentiel est u_0. Lorsque cette vapeur passe à un autre volume différentiel u, sa pression interne devient, comme nous savons maintenant,

$$R = R_0 \left(\frac{u_0}{u}\right)^{1+\frac{(P_0+R_0)u_0}{425\,KT_0}} = R_0 \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta}.$$

Le travail interne qui s'opère par suite de ce changement de volume a donc pour valeur élémentaire $R\,du$, et, comme à tout travail répond une consommation ou une production proportionnelle de chaleur, il vient

$$dq = -R_0 \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta} du.$$

Mais si le changement $u > u_0$ se fait sans addition ni soustraction de chaleur par l'extérieur, il y répond un changement de température nécessairement proportionnel $d\theta$, et l'on a

$$dq = K\,d\theta.$$

Il résulte de là

$$K\,d\theta = -AR_0 \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta} du.$$

En intégrant et faisant $\theta = 0$ pour $u = u_0$, il vient, toute réduction faite,

$$\theta = \frac{AR_0 u_0}{K(\beta - 1)}\left[1 - \left(\frac{u_0}{u}\right)^{\beta-1}\right],$$

ou bien, puisque nous avons très-approximativement

$$pu = p_0 u_0, \quad \text{d'où} \quad \frac{u_0}{u} = \frac{p}{p_0},$$

$$\theta = \frac{R_0 u_0}{425K(\beta - 1)}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\beta-1}\right].$$

Telle est la chute de température qu'éprouve une vapeur qui tombe de la pression P_0 à la pression $P < P_0$ sans donner de travail externe. Je vais donner un exemple des plus frappants d'application de cette équation.

Pour la vapeur d'eau, nous avons

$$R = 0,4, \quad \beta = 1 = 1,2982 - 1 = 0,2982.$$

A une atmosphère et à 100 degrés, nous avons

$$R = 0^{atm},106535, \quad u = 1,65369.$$

Au volume u_0 et à la température de saturation, nous avons

$$R_0 = 0,106535 \left(\frac{1,65369}{u_0}\right)^{1,2982}.$$

Écrivant ces valeurs dans l'équation ci-dessus, elle devient, toute réduction faite et en remarquant que la pression par mètre carré est $10333\,R_0$,

$$\theta = 41°,723 \left(\frac{1}{u_0}\right)^{0,2982} \left[1 - \left(\frac{P}{P_0}\right)^{0,2982}\right].$$

En appliquant cette équation au cas de la vapeur qui se détend de 14 à 1 atmosphère, on trouve que la chute de température est de 41 degrés environ. D'après mes expériences, elle est de 38°,8 : nombre qui ne diffère que de 2°,2 du précédent. Pour les chutes de pression moindres, l'équation donne des nombres notablement trop forts par rapport à ceux que m'ont fournis les expériences que j'ai citées (p. 179 de mon ouvrage) et dont je puis garantir l'exactitude à $\frac{1}{50}$ près en plus ou en moins. Nous verrons bientôt quelle est la signification de ce désaccord.

Les expériences que j'ai faites avec M. Cazin sur la détente de la vapeur d'eau, et dont j'ai indiqué (p. 70) la traduction algébrique, conduisent aux mêmes conclusions, c'est-à-dire qu'il y a un accord très-approximatif, mais non absolu, entre les valeurs expérimentales trouvées pour θ et

les valeurs calculées. Cette vérification directe est ici doublement utile, puisqu'elle porte en réalité sur deux lois distinctes $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et (ω) combinées en une seule.

Application de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ *aux liquides.*

Pour les vapeurs, nous avons pu nous servir de la loi complète $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ résultant de la combinaison de

$$\left(\frac{\Theta}{T}\right) = \text{const.} \quad \text{avec} \quad (\omega) = \text{const.};$$

nous avons pu confondre $(V - \Psi)$ avec $(V - w_0)$ ou même avec V, parce qu'en raison de la grandeur considérable de V, l'intervention de Ψ se perd dans les erreurs expérimentales. Quand il s'agit d'un liquide, nous ne pouvons plus négliger Ψ.

Pour les vapeurs ou les gaz, j'ai eu soin de dire que l'accord entre les résultats du calcul et ceux de l'observation ne peut être qu'approximatif. Quand il s'agit d'un liquide, cette restriction devient encore plus indispensable. Ici la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ seule est applicable; et ici, cela saute aux yeux, nous ne devons nous attendre qu'à une approximation éloignée; mais aussi, cette approximation si éloignée a un caractère beaucoup plus tranchant comme vérification de notre loi, que ne l'avaient été les résultats donnés pour les vapeurs. C'est ce dont le lecteur ne tardera pas à être frappé.

Soient toujours K la capacité absolue d'un liquide, P la pression externe et R la pression interne exprimées en atmosphères, w le volume spécifique.

La quantité élémentaire de chaleur qui répond à un échauffement dt et à un accroissement de volume dw a

pour expression

$$dq = \mathrm{K}dt + \frac{10333}{425}(\mathrm{P} + \mathrm{R})dw,$$

d'où l'on tire

$$\mathrm{P} + \mathrm{R} = \left(\frac{dq}{dt} - \mathrm{K}\right)\frac{425}{10333} : \frac{dw}{dt}.$$

Les expériences de M. Regnault sur l'eau et les miennes sur cinq autres liquides (entre 50 et 200 degrés) nous donnent aisément, par la différentiation des formules empiriques, la valeur de $dq : dt$.

D'un autre côté, mes expériences sur la dilatation de six liquides nous donnent aussi la valeur de $\frac{dw}{dt}$; il suffit pour cela de diviser le coefficient différentiel de mes formules empiriques de dilatation par le poids du mètre cube de liquide. Le tableau suivant donne ces deux genres de rapport de 50 en 50 degrés.

DEGRÉS.		EAU.	SULFURE de carbone.	BICHLORURE de carbone.	ALCOOL.	ÉTHER.
0	$\frac{dq}{dt} =$	1	0,23523	0,19798	0,54754	0,52901
50		1,00425	0,245787	0,21127	0,62315	0,63282
100		1,013	0,261689	0,218941	0,77691	0,71587
150		1,02625	0,278056	0,229124	1,03605	0,86749
200		1,044	0,29566	0,25762	1,55242	1,1421
0	$\frac{dw}{dt} =$	0,00000091	0,000000903285	0,000000654785	0,000001286 46	0,000002009 64
50		0,000000450498	0,000001049664	0,000000830868	0,000001598 13	0,000002608 84
100		0,00000079775	0,00000132803	0,00000102616	0,000002075 24	0,000004058 06
150		0,000001115102	0,00000189769	0,0000013 9746	0,000003825 35	0,000007558 03
200		0,000001443 73	0,00000284629	0,00000210155	0,000008335 89	0,000014485 68

En introduisant ces valeurs de $\frac{dq}{dt}$ et de $\frac{dw}{dt}$, on arrive aux résultats suivants, pour la somme des pressions interne et externe :

	Eau.	Sulfure de carbone.	Bichlorure de carbone.	Alcool.	Éther.
0°. .			6493^{atm}		
50°. .	55167^{atm}	5937^{atm}	6155	3952^{atm}	2307^{atm}
100°. .	32754	5185	5291	6091	2943
150°. .	23099	4021	4185	6091	2073
200°. .	18347	2910	3341	5343	1861

On voit par ces nombres quelle résistance colossale le calorique surmonte pendant l'évaporation de ces liquides, et l'on comprend aisément pourquoi la quantité de chaleur d'évaporation, c'est-à-dire la quantité de chaleur dépensée en travail interne et externe, est si considérable.

Discutons d'abord ceux qui concernent l'eau, le sulfure et le bichlorure de carbone.

Si dans notre loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$,

$$P + R = (P_0 + R_0)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)\frac{T}{T_0},$$

R était réellement une somme de forces homogènes, et si, de plus, les valeurs calculées ici pour $(P + R)$ étaient rigoureuses, il nous serait facile de déterminer les valeurs de Ψ : il nous suffirait de prendre au hasard une paire de valeurs correspondantes de $(P + R)$ avec les valeurs correspondantes de V et de T, et de résoudre par rapport à Ψ.

Si, au contraire, comme il en est réellement, R ne peut être considéré comme absolument homogène, nous trouverons des valeurs différentes pour la constante Ψ, en passant d'une paire de valeurs de $(P + R)$ à une autre, et l'amplitude de la variation apparente de Ψ nous donnera alors une [illegible] de l'homogénéité de R.

[illegible]ttons nos nombres à cette épreuve.

Le volume de l'eau est (en prenant celui à zéro pour unité) :

à 50 degrés.....	1,011922	Despretz.
à 100 degrés.....	1,043018	»
à 150 degrés.....	1,090161	Hirn.
à 200 degrés.....	1,15423	»

Il résulte de là:

$$32754 = 58116\left(\frac{373}{323}\right)\left(\frac{1{,}011922-\Psi}{1{,}043018-\Psi}\right), \quad \text{d'où} \quad \Psi = 0{,}9823,$$

$$23099 = 32754\left(\frac{423}{373}\right)\left(\frac{1{,}043018-\Psi}{1{,}090161-\Psi}\right), \quad \text{d'où} \quad \Psi = 0{,}9655,$$

$$18347 = 23099\left(\frac{473}{423}\right)\left(\frac{1{,}090161-\Psi}{1{,}15423-\Psi}\right), \quad \text{d'où} \quad \Psi = 0{,}9335.$$

Ces nombres varient; mais si l'on a lieu d'être étonné de quelque chose, c'est de la faible amplitude de cette variation. D'une part, en effet, d'après la méthode de calcul employée, la non-homogénéité de R transforme en apparence la constante Ψ en une variable; d'autre part aussi, il entre dans le calcul trois éléments $\left(\frac{dq}{dt}\right)$, w et $\frac{dw}{dt}$ dont la détermination, en définitive, repose directement ou indirectement sur des expériences des plus difficiles, et dont l'inexactitude inévitable frappe, en s'amplifiant, la valeur calculée de Ψ. L'existence d'un volume atomique invariable et la grandeur considérable de ce volume par rapport à celui du liquide pris à zéro ressortent évidemment de ces nombres.

Quant à la réalité de l'existence de la loi $\frac{\Theta}{T}$, je vais la faire ressortir de la façon la plus frappante.

Soient V_0 et w_0 les volumes spécifiques d'une vapeur saturée et de son liquide à une même température. Si $(P_0 + R_0)$ est la pression interne et externe de la vapeur,

celle du liquide devra être

$$P_0 + R = (P_0 + R_0)\,\frac{V_0 - \Psi}{\omega_0 - \Psi}.$$

Pour l'eau, nous avons à 100 degrés

$$V = 1,6546903, \quad \omega = 0,0010430 18, \quad P_0 + R_0 = 1^{atm},106535.$$

Je pose donc

$$1 + R = 1,106535\left(\frac{1,6546903 - 0,0009823}{0,0010430 18 - 0,0009823}\right),$$

ce qui nous donne

$$(1 + R) = 30137^{atm}.$$

Telle serait la pression totale pour l'eau à 100 degrés si la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ était tout à fait rigoureuse, et surtout si les valeurs admises pour ω, Ψ, $(1 + R_0)$ l'étaient elles-mêmes. Une méthode de calcul qui n'a pas un point de commun avec celle-ci nous avait donné le nombre presque semblable $32754^{atm},1$.

Si nous soumettons le bichlorure de carbone, par exemple, à la même épreuve, nous arriverons à des conclusions tout aussi décisives et satisfaisantes. Je détermine ici Ψ à l'aide des deux valeurs extrêmes de $(P + R)$ répondant à zéro et à 200 degrés, et je pose

$$3341 = 6493\left(\frac{473}{273}\right)\left(\frac{\omega_0 - \Psi}{\omega_1 - \Psi}\right),$$

d'où il résulte

$$\frac{\omega_0 - \Psi}{\omega_1 - \Psi} = 0,29698368.$$

D'après mes expériences sur la dilatation du bichlorure de carbone, on a, à 200 degrés,

$$\omega_1 = 1,37274064 \quad \text{pour} \quad \omega_0 = 1 \text{ à zéro.}$$

résulte de là

$$\Psi = 0,84253852$$

si nous prenons pour unité le volume du bichlorure à zéro.

Notre équation $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ devient ainsi

$$P + R = 6493 \left(\frac{1 - 0{,}84253852}{272}\right) \frac{T}{w - 0{,}84253852}$$

ou, toute réduction faite,

$$P + R = 0{,}0037451 \frac{T}{w - 0{,}84253852}.$$

A 100 degrés, ou $T = 373$, on a

$$w = 1{,}1359392;$$

d'où il résulte, en effectuant les calculs,

$$P + R = 4761 \text{ atmosphères.}$$

La valeur trouvée par la méthode de calcul indiquée plus haut est 5291.

Les réflexions que j'ai faites au sujet de la variabilité apparente du volume atomique de l'eau s'appliquent ici avec la même force quant aux différences qui existent entre la pression totale calculée avec l'équation $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et la pression calculée avec l'équation

$$\frac{425}{10333}\left(\frac{dq}{dt} - K\right) : \frac{dw}{dt} = P + R.$$

Si l'on considère, en effet, qu'une très-petite erreur commise dans la détermination de q, de w, ou sur la vraie valeur de $\frac{dw}{dt}$, en amène une extrêmement grande sur celle de $(P + R)$, on admettra volontiers que cette différence des pressions calculées par les deux méthodes est elle-même probablement beaucoup trop grande et serait réduite si nous disposions des valeurs rigoureuses pour w, $\frac{dw}{dt}$, $\frac{dq}{dt}$.

En ce qui concerne l'alcool et l'éther, il n'est pas même

nécessaire d'essayer une application de l'équation rationnelle $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$; il suffit d'inspecter les valeurs de $(P + R)$ de notre tableau, pour voir qu'aucune application n'est possible. Ainsi que l'a admis aussi M. Regnault au sujet de l'irrégularité des valeurs qu'il a obtenues pour la chaleur totale de vaporisation de ces corps, l'alcool et l'éther éprouvent probablement des changements temporaires de composition chimique quand on les échauffe sous une certaine pression suffisante, et dès lors il s'opère un travail interne considérable, indépendant de toute variation de volume.

Mais ce qui résulte de neuf, de remarquable et de positif de notre examen, c'est que c'est dans le liquide, et non dans les vapeurs d'alcool et d'éther, qu'ont lieu les changements de composition, ou, si l'on veut, de dispositions moléculaires.

En effet, lorsqu'on applique à ces vapeurs la loi rationnelle $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$, on arrive à des résultats tout aussi approchés de la vérité que ceux que donnent les vapeurs d'eau, de sulfure, de carbone, etc.; or, comme je le montrerai en terminant, l'emploi correct de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ ou $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ est absolument incompatible avec le fait d'une décomposition chimique dans le corps auquel on l'applique.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les faits expérimentaux présentés dans la première Partie de ce Mémoire et soumis à l'analyse dans la seconde Partie confirment pleinement les principales propositions que j'ai posées dans le dernier chapitre de mon ouvrage (1), et nous permettent d'y en ajouter plusieurs autres tout utielles.

(1) *Théorique de la chaleur*, 2e édition.

I. Le volume apparent des corps est formé de deux parties : l'une invariable, ou *volume atomique*, Ψ ; l'autre variable, ou volume *interatomique*, $(V - \Psi)$ ou Υ.

Dans les corps liquides, et à plus forte raison dans les solides, et à notre zéro centigrade, le volume Ψ est une très-grande fraction du volume apparent V. Ce seul énoncé, qui repose sur les faits les plus positifs, réfute radicalement l'hypothèse avancée plusieurs fois dans ces derniers temps, à savoir : que l'atome est un point géométrique, centre de forces homogènes. Si petit qu'on le suppose, et j'ajoute qu'il serait absurde pour le moment d'essayer même de fixer une mesure, toujours est-il qu'il doit être considéré comme ayant une grandeur finie.

II. La partie variable $V - \Psi$ ou Υ des corps, soit simples, soit du moins doués d'une composition chimique bien stable, est soumise, quel que soit l'état du corps, à une même loi rationnelle qui traduit *approximativement* les relations existant entre la pression, le volume et la température. Dans l'énoncé de cette loi

$$\left(\frac{\Theta}{T}\right) \qquad P + R = (P_0 + R_0)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)\frac{T}{T_0},$$

entre le terme tout neuf R, que j'ai appelé *pression interne;* c'est l'énergie totale de l'attraction atomique traduite en unités semblables à celles dont nous nous servons pour mesurer P, ou la *pression externe.*

Cette énergie, exprimée par la variable R, est une fonction de la distance des atomes ou des centres de gravité des molécules (corps composés); elle diminue rapidement, mais *régulièrement,* à mesure que cette distance s'accroît; mais elle n'est absolument nulle dans aucun corps. Elle atteint des valeurs considérables déjà dans les vapeurs (éther à 1 atmosphère, eau à 32 atmosphères, p. 86); elle atteint des valeurs colossales dans les liquides que nous croyons dénués de cohésion.

J'ai dit : diminue *régulièrement*. Elle est, par exemple, équivalente à $(6155^{atm} - 15^{atm})$ dans le bichlorure de carbone à 50 degrés; elle n'est plus que de $(3341^{atm} - 15^{atm})$ dans le même liquide à 200 degrés. De même, elle croît dans les vapeurs à mesure que le volume diminue; elle est, par exemple, de $0^{atm},1513$ dans la vapeur saturée du bichlorure de carbone à 40 degrés dont le volume est 0,5819, et s'élève à $18^{atm},5$ dans cette vapeur à 200 degrés dont le volume est réduit à 0,014.

La possibilité d'exprimer par une même loi, et ne fût-ce qu'approximativement, les relations de température, de pression et de volume d'un même corps à l'état liquide et à l'état gazeux (p. 98), efface de la science cette ancienne conception de sauts brusques, de forces qui deviennent nulles tout d'un coup à telle distance interatomique, tandis qu'elles sont colossales à une distance un peu moindre; elle nous prouve que le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide, à l'état gazeux, est lui-même un phénomène *gradué*, et non une sorte de changement brusque de propriétés.

III. Quand il s'agit d'une vapeur saturée ou surchauffée dont le volume V n'est pas assez réduit pour que Ψ y devienne une fraction notable; quand il s'agit, en un mot, d'une vapeur à laquelle peut s'appliquer très-approximativement le théorème

$$(\omega) \qquad P(V - \Psi) = P_0(V_0 - \Psi),$$

la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ se combine avec la loi (ω), et il en résulte une troisième

$$\left(\frac{\Theta}{T} \ldots\right) \quad \begin{cases} P = (P_0' + R_0)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)\frac{T}{T_0} \\ \qquad - R_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)^{1 + \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{425\,KT_0}}, \end{cases}$$

ou plus simplement, en remarquant que Ψ est ici très-petit par rapport à V et en écrivant β pour l'exposant,

$$\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right) \qquad P = (P_0 + R_0)\frac{V_0}{V}\cdot\frac{T}{T_0} - R_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\beta},$$

dans laquelle la pression interne R est elle-même exprimée en fonction de $(V - \Psi)$ et qui, par suite, ne renferme plus que les termes variables V, T et P. Cette loi répond aux faits avec une approximation tout à fait satisfaisante, quant à cinq vapeurs très-différentes et *probablement à toutes les vapeurs*.

Au moment même où je terminais ces pages, j'ai reçu de Zeuner un remarquable Mémoire où, à ma vive satisfaction, la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ recevait une confirmation en quelque sorte anticipée, du moins dans son application à la vapeur d'eau. Par une voie qui n'a rien du tout de commun avec celle que j'ai suivie, et à l'aide des équations générales de la thermodynamique convenablement appropriées aux vapeurs surchauffées, cet éminent analyste est arrivé à l'équation suivante :

$$(Z) \qquad PV = BT - CP^{\alpha}.$$

Au premier abord, on ne voit point ce que l'équation (Z) a de commun avec $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$; remarquons cependant que notre équation $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ se met aisément sous la forme

$$PV = B'T - C'V^{-\beta}.$$

Dans celle de Zeuner, appropriée à la vapeur d'eau, le facteur constant B est presque identique à B′ : (0,004902 au lieu de 0,004928). En faisant ces deux termes égaux et en combinant les deux équations, on a

$$\frac{C'}{V^{\beta}} = CP^{\alpha},$$

d'où

$$P = \left(\frac{C'}{C}\right)\left(\frac{1}{V^{\beta}}\right)^{\alpha} = D\left(\frac{1}{V}\right)^{\gamma}.$$

Or, dans son ouvrage sur la théorie mécanique de la chaleur, Zeuner montre que les volumes de la vapeur d'eau (et probablement ceux d'autres corps) peuvent être exprimés en fonction de la pression et réciproquement, à l'aide d'une équation de la forme précédente; et il se trouve de plus que le facteur et l'exposant qu'il donne sont presque semblables à D et à γ.

Les équations (Z) et $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ sont donc de fait équivalentes. Par des exemples fort bien choisis, Zeuner fait ressortir nettement la grande approximation de sa loi (Z).

Le caractère rationnel de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ et la grande approximation qu'elle donne dans ses applications numériques aux diverses vapeurs confirment d'un coup et le caractère rationnel et l'exactitude numérique du grand nombre de termes si divers qui y entrent, à savoir :

$$R, \Psi, K, \beta \quad \text{ou} \quad 1 + \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{425\,KT_0}.$$

IV. Dans tout le cours de ce travail, j'ai nommé $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ des lois rationnelles, mais approximatives. Je pense n'avoir point à justifier la première épithète. La loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ est sortie d'une démonstration complète de la proposition II de la thermodynamique, où je n'ai pas introduit une seule hypothèse, où je suis parti des principes les plus incontestés de la Mécanique. La seconde loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$, relative aux vapeurs et aux gaz, est résultée de la combinaison naturelle de $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ avec une autre loi (ω) démontrée aussi

(p. 67) de la manière la plus rigoureuse. Le mot *rationnel* est donc des mieux fondés.

Quant au caractère de haute approximation des deux lois, je pense qu'on ne peut non plus le méconnaître un seul instant, même dans le cas où les différences sont les plus grandes possible entre les valeurs de l'une ou l'autre des trois variables P, V, T tirées de $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et de $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$, et les valeurs données par d'autres méthodes de calcul. Pour s'en convaincre, il suffit de remarquer : 1° que l'équation même la plus compliquée des deux, ou

$$P=(P_0+R_0)\left(\frac{V_0-\Psi}{V-\Psi}\right)\frac{T}{T_0}-R_0\left(\frac{V_0-\Psi}{V-\Psi}\right)^{1+\frac{(P_0+R_0)(V_0-\Psi)}{425\,KT_0}},$$

a été édifiée de toutes pièces; 2° qu'elle ne renferme pas un seul de ces facteurs qu'on a coutume d'appeler coefficients expérimentaux, et à l'aide desquels on peut toujours forcer une équation (faussement appelée alors théorique) à s'accorder avec l'observation; 3° que les divers termes K, Ψ, R, β qui y entrent ont été déterminés directement chacun à part, à l'aide de méthodes distinctes, et non pas du tout par élimination, à l'aide d'une équation générique dans laquelle on aurait introduit successivement autant de valeurs connues et correspondantes de P, V et T qu'il y a d'inconnues à trouver; 4° que les valeurs expérimentales de V introduites avec T dans l'équation $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ou $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$, pour en faire la vérification, ne sont probablement elles-mêmes pas tout à fait exactes. En partant de ces considérations dont la justesse est évidente, on arrive à dire que les deux lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$, par leur caractère exclusivement rationnel, forment presque une exception parmi nos lois de Mécanique appliquée ou de Physique les plus généralement acceptées; et l'on arrive à dire qu'en effet l'approximation donnée

par elles est très-satisfaisante dans le cas même où les valeurs qu'elles donnent pour l'une ou l'autre des variables V, P ou T diffèrent le plus des valeurs probablement correctes de ces éléments.

Je m'arrête maintenant aux raisons qui font que la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ne peut être qu'approximative, et non absolument rigoureuse. Rien n'est plus facile à trouver que ces raisons, rien n'est plus important que les conséquences qui découlent presque d'elles-mêmes de leur existence. En écrivant ce travail pour des annales consacrées essentiellement à la science la plus certaine et la plus positive, j'ai cru devoir d'un bout à l'autre m'abstenir soigneusement de tout ce qui pourrait de loin ressembler à une hypothèse ou à une spéculation. J'espère que les lignes suivantes ne sembleront à personne faire exception à la règle que je me suis posée.

Pour que les lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, (ω) et $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ pussent être expérimentalement rigoureuses, il faudrait, comme je l'ai dit à plusieurs reprises, que R fût *une somme de forces homogènes*. Mais pour que R pût avoir ce caractère, il faudrait visiblement : 1° que les forces quelconques en vertu desquelles les atomes tendent les uns vers les autres agissent à égalité de distance avec la même énergie en toutes directions autour du centre de gravité de chaque atome ; 2° que *ces* forces fussent dépourvues de tout caractère *électif*, c'est-à-dire qu'à égalité de distance l'atome de l'espèce a tendît avec la même énergie vers l'atome de l'espèce b que vers celui de l'espèce a ; car si par exemple a_0 tend vers a_1, avec une énergie g et vers b avec une énergie $G \gtrless g$, il est bien évident que nous ne pouvons plus poser qu'approximativement $(g + G) = R$. Au fond, ces conditions se ré- à dire : il faudrait qu'il n'existât qu'*une* espèce et qu'*une* espèce de forces centrales.

Du caractère approximatif de nos lois, nous concluons donc de droit que les unes ou les autres de ces conditions ne sont pas remplies réellement. Mais je vais présenter cette conséquence sous un point de vue plus frappant encore, en rentrant dans le domaine expérimental.

Si les conditions d'homogénéité de R étaient remplies, l'énergie que j'ai appelée la pression totale (P + R) ne serait autre chose *que la pression qu'un corps quelconque exercerait sur les parois d'un vase inextensible où il serait exactement inclus, si l'action de toutes les forces autres que le calorique pouvait être suspendue; et la pression interne serait cette pression totale diminuée de la pression externe initiale.*

Voyons si, à cet énoncé, nous ne sommes pas obligés d'ajouter de suite une clause formelle. Un exemple des plus simples va faire saisir la portée et la nature de cette clause.

Le volume spécifique de la vapeur d'eau à 100 degrés et à 1 atmosphère est 1,65469. 1 kilogramme de vapeur d'eau contient

$$1 \cdot \frac{12,5}{112,5} = 0^{kil},11111 \text{ d'hydrogène}$$

et

$$1 \cdot \frac{100}{112,5} = 0^{kil},88889 \text{ d'oxygène.}$$

D'après M. Regnault, le mètre cube d'hydrogène pèse $0^{kil},089578$, et celui d'oxygène $1^{kil},429802$ à zéro et à 1 atmosphère. Le kilogramme de vapeur d'eau est donc formé de

$$\frac{0,11111}{0,089578} = 1^{mc},240583 \text{ d'hydrogène}$$

et

$$\frac{0,88889}{1,429802} = 0^{mc},6216867 \text{ d'oxygène,}$$

tous deux à zéro et à 1 atmosphère, soit en somme

$1^{mc},86207027$. Si ces gaz *mêlés*, et non *combinés*, étaient portés à 100 degrés et ramenés de ce volume à $1^{mc},65469$, leur pression serait

$$P = 1(1 + 0,003665.100)\frac{1,86207027}{1,65469} = 1^{atm},53776$$

(dans ces conditions de pression et de température nous pouvons sans erreur sensible poser $R = 0$).

Telle serait donc la pression totale qu'exercerait 1 kilogramme de vapeur d'eau à 100 degrés renfermé dans un vase de $1^{mc},65469$ de capacité, si *toutes* les forces internes autres que le calorique cessaient d'agir. Et la pression interne, avant la suspension de l'action des forces, serait

$$1,53776 - 1 = 0^{atm},53776.$$

Ce chiffre, on le voit, est cinq fois trop grand, car nous avons trouvé que la pression interne de la vapeur d'eau à 100 degrés et 1 atmosphère est à fort peu près $0^{atm},106535$. On pourrait vouloir expliquer cette énorme différence en disant que comme il y a *contraction* pendant la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, et que le volume des gaz se réduit de 3 à 2, c'est le volume $\frac{2}{3}\cdot 1,86207027$ ou $1^{mc},2414684$ qu'il faut ramener à 1,65469, pour avoir la pression totale. Mais cette explication, qui au fond n'est que l'énoncé d'un fait à expliquer, ne conduit pas à un résultat plus correct. Nous avons en effet alors

$$P = 1^{atm}(1 + 0,003665.100)\frac{1,2414684}{1,65469} = 1^{atm},02525,$$

ce qui donne pour la pression interne de la vapeur d'eau

$$R = 1^{atm},02525,$$

valeur maintenant quatre fois trop faible.

La clause à ajouter à notre définition de la pression totale et de la pression interne est donc : « si toutes les forces... *et si le corps n'éprouvait aucune décomposition chimique*, »

ce qui veut dire en d'autres termes que la somme de l'énergie de l'affinité chimique et de celle de la cohésion ne peut être considérée comme rigoureusement *homogène*.

Il résulte clairement de ce qui précède :

1° Que dans la plus simple des combinaisons chimiques, les molécules composées forment des groupes distincts dans le corps qu'elles constituent par leur réunion;

2° Que, par conséquent, un tel corps ne peut, rigoureusement parlant, obéir dans toutes ses parties à une même loi de compression ou d'expansion;

3° Que la somme R est une résultante moyenne, rapportée aux centres de gravité des molécules et non à celui de chaque atome en particulier.

Nous voyons que $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, (ω), $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ sont en réalité des lois rationnelles *troublées* plus ou moins par suite de circonstances dont il est facile d'entrevoir l'ensemble.

Les *perturbations* de ces lois doivent devenir et deviennent effectivement d'autant plus notables que le volume apparent est plus réduit, c'est-à-dire que les centres de gravité des molécules sont plus rapprochés les uns des autres. Alors évidemment les molécules cessent de plus en plus d'agir les unes sur les autres comme si chacune était réduite à un point géométrique; chaque atome d'un groupe agit de plus en plus comme s'il était isolé sur chaque atome d'un autre groupe, et ainsi, en un mot, la *forme* elle-même de la molécule doit finir par manifester son intervention. Il me serait facile de puiser dans la plus exacte des sciences, dans l'Astronomie, une comparaison des plus correctes pour caractériser l'ensemble des phénomènes dont je parle.

J'ajoute maintenant que la grande approximation donnée dans beaucoup de cas par nos équations nous permet d'espérer qu'on arrivera un jour à décomposer R en ses parties, comme on l'a fait, en Astronomie, quant à la valeur

des forces perturbatrices qui agissent sur les divers corps célestes. Le côté par lequel nous pouvons attaquer ce beau problème est d'ailleurs déjà facile à entrevoir.

La conséquence immédiate d'une homogénéité parfaite de la somme R serait qu'il ne pourrait s'effectuer aucun travail interne dans un corps sans un changement du volume apparent; nous avons, en effet, posé partout

$$dL = R\,dv,$$

dL désignant le travail élémentaire interne, et dv la variation de volume correspondante, et par suite $dL = 0$ pour $v = \text{const.}$ Une autre conséquence immédiate de celle-ci serait que la capacité calorifique à volume constant d'un corps serait aussi une constante. Si d'une manière ou d'une autre nous parvenons à déterminer des variations de R dans un corps dont le volume est invariable, nous arriverons probablement par l'étude de ces variations à connaître les diverses forces qui constituent R. C'est dans cette pensée que j'ai commencé une série d'expériences sur les variations des pressions d'une vapeur qu'on échauffe plus ou moins à volume constant.

Je termine ce Mémoire par une remarque rétrospective indispensable. On a vu que la démonstration que j'ai donnée de la proposition II de la thermodynamique repose sur l'emploi de la variable auxiliaire R. Or, nous venons de voir que quand, dans la réalité des phénomènes, nous voulons représenter par une somme arithmétique R l'énergie de toutes les forces internes d'un corps, nous ne pouvons plus considérer cette somme comme une valeur correcte. De plus, et par la même raison, la loi $\left(\frac{\theta}{T}\right)$, qui est restée comme résidu de notre démonstration, ne peut aussi être considérée que comme approximative au point de vue expérimental. On pourrait donc craindre que ma démonstration elle-même ne fût douée que d'un caractère approximatif au point de vue de la réalité des phénomènes. Cette

crainte cependant serait dénuée de fondement, et la raison en est très-simple : je l'ai fait valoir dès l'origine.

En y regardant de près, il est, en effet, facile de voir que le sens qu'avait R dans notre démonstration n'était pas absolument le même que celui qu'a pris ce terme dans les applications de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ aux faits. Dans le premier cas, R est une variable auxiliaire tout à fait quelconque, n'ayant d'autres conditions d'existence que d'être semblable en espèce à P. Nous avons par cette raison pu traduire correctement le travail interne qui peut s'opérer sans changement de volume dans un corps, par un travail équivalent $R\,dv$, qui serait accompagné d'un changement nécessaire de volume. Nous avons pu, par la même raison, ne nous occuper que du volume apparent des corps et poser $\Upsilon = V$. Par ces considérations, l'analyse reste correcte, alors même que le corps, pendant le cours des opérations que nous lui faisons subir, éprouverait des décompositions chimiques, pourvu qu'à la fin des opérations et quand le cycle est fermé, il y ait eu une recomposition égale, et que le corps soit revenu à son état initial. Qu'il me soit permis de le dire, c'est le rôle de la variable R ainsi compris qui donne à ma démonstration un caractère original et correct. L'emploi de cette variable transforme un corps réel, à propriétés incomplétement connues, en un corps idéal à propriétés connues, qui équivaut rigoureusement au corps réel, au point de vue des relations de la chaleur et du travail externe.

Dans le second cas, c'est-à-dire lorsque nous essayons de traduire numériquement les phénomènes internes incomplétement connus encore, R perd nécessairement son caractère arbitraire et général, pour en prendre un plus limité, mais seulement plus ou moins approximatif, et il en est par suite de même de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$.

Les restrictions que nous avons été amenés à poser à

l'emploi de R dans l'ordre expérimental n'infirment donc en rien l'exactitude et la généralité de la démonstration de la proposition II.

LETTRE DE M. E.-P. BÉRARD A M. DUMAS.

Paris, 22 janvier 1867.

L'intéressant *Éloge de Chaptal*, récemment prononcé par M. Béchamp dans la séance de rentrée de la Faculté de Médecine de Montpellier, a appelé votre attention sur l'histoire des perfectionnements qui furent apportés à la fabrication de l'acide sulfurique dans l'usine de la Paille, fondée par Chaptal et mon grand-père.

Vous m'avez demandé quelques détails sur l'origine de l'invention de la combustion continue du soufre dans les chambres de plomb. Je vous les transmets avec le plus vif empressement; ces souvenirs sont encore vivants dans notre famille, et nous en avons tous gardé la tradition.

Le procédé qui fut employé lors de la fondation de l'usine, en 1782, est celui qui est décrit dans le *Traité de Chimie appliquée aux arts* de Chaptal (t. III, p. 25).

Un chariot était chargé d'assiettes pleines de soufre, préalablement mélangé avec le dixième de son poids de salpêtre. La matière combustible ayant été enflammée, on poussait le chariot dans la chambre dont on fermait l'issue. Au bout de peu de temps, la combustion s'arrêtant faute d'air, il fallait ouvrir les portes et charger de nouveau les assiettes. On n'obtenait ainsi une chambrée d'acide sulfurique qu'après six mois d'un travail coûteux, pénible et exécuté au milieu d'une atmosphère suffocante. De plus, les pertes en vapeurs acides étaient telles, et conséquemment la fabrication si peu rémunératrice, que les sociétaires, découragés, songeaient sérieusement à l'abandonner.

Mon grand-père, qui habitait la fabrique et qui en dirigeait les travaux, après avoir longtemps réfléchi aux moyens de perfectionner ce procédé, soumit à Chaptal, un soir de l'année 1795, le projet suivant :

Un fourneau en briques, destiné à la combustion du soufre, serait construit tout à côté de la chambre; la communication serait établie par un tuyau horizontal en plomb laminé de trois lignes d'épaisseur et d'un pied de diamètre; et pour empêcher que la chaleur ne fonde le tube métallique, il serait logé dans une caisse en plomb remplie d'eau convenablement renouvelée.

Chaptal fit à ce nouveau procédé mille objections. Sa pénétration lui faisait prévoir, sans doute, les inconvénients qu'on lui reconnut plus tard, et auxquels Gay-Lussac sut remédier avec tant de succès. Le tirage qui devait se produire dans la chambre amènerait infailliblement, selon lui, une grande perte de vapeurs acides qui compenserait l'économie apportée dans le travail.

Une discussion fort vive s'engagea entre les deux associés et se prolongea toute la soirée. Chaptal se retira fort tard, sans avoir été convaincu. Cependant l'idée de son élève agitait vivement son esprit. Rentré chez lui et ne pouvant trouver le sommeil, il reprend une à une toutes les objections que le nouveau système lui avait suggérées. Ses incertitudes se dissipent peu à peu, et, sans plus tarder, il veut rendre justice à son ami. Il réveille son valet de chambre et l'envoie, à trois heures de la nuit, à la Paille, qui est située à un quart de lieue de la ville. Celui-ci, trouvant la fabrique close et silencieuse, jette des pierres contre les volets de la chambre du directeur, et dès qu'il se montre à la fenêtre lui crie : « M. Chaptal trouve votre idée excellente, et vous prie de la mettre à exécution demain à la première heure. »

Le nouvel appareil fut installé rapidement et fonctionna bientôt.

Dans l'espace d'un mois on obtint une chambrée d'acide sulfurique à 45 degrés. On put suffire alors à toutes les demandes, et le succès fut tel, que trois ans après les deux associés se partageaient un bénéfice de 265 000 francs.

Une partie de cette somme fut employée à construire une fabrique d'acide sulfurique à Paris, aux Ternes. En y arrivant pour l'installer, le 21 janvier 1799, mon grand-père put constater que l'on y employait encore le procédé du chariot.

La nouvelle usine, fondée sous la raison sociale Chaptal, Coustou et Cie, devint plus tard, par suite d'un arrangement amiable, la propriété de Chaptal fils, tandis que l'usine de la Paille

était cédée par son illustre fondateur à la maison Étienne Bérard et fils.

Tel est le récit, cher et savant maître, qui a été répété bien souvent par mon grand-père à ses enfants : sa carrière, sa position avaient été transformées par cet heureux événement. Peut-être trouverez-vous que son petit-fils s'est complu dans les détails ; n'attribuez sa prolixité qu'à la satisfaction qu'il éprouve à louer le savant illustre qui fut le bienfaiteur de tous les siens, devant celui qui a voué un véritable culte aux fondateurs de la Chimie.

RECHERCHES SUR LES PERIODURES DES ALCALIS ORGANIQUES ;

PAR M. S.-M. JOERGENSEN, DE COPENHAGUE.

Les précipités rouge-brun qu'on obtient en ajoutant de l'iodure de potassium ioduré aux sels des alcoloïdes ont jusqu'ici figuré comme des combinaisons mal définies, sur la composition desquelles on a hasardé des suppositions plus ou moins vagues. Ces matières n'offraient d'ailleurs aucun caractère de pureté ; elles étaient très-peu stables et n'étaient pas en général obtenues à l'état cristallin. J'ai réussi à préparer quelques-uns de ces composés à l'état de pureté ; je les ai obtenus en cristaux très-beaux qui, dans la plupart des cas, ont l'éclat métallique et des qualités optiques très-remarquables. D'ailleurs ces corps se rapprochent, par leur composition, d'une classe de combinaisons très-bien définie.

Ce sont les alcalis des strychnos qui, jusqu'ici, ont formé l'objet de mes travaux. Je me propose d'ailleurs, le plus qu'il me sera possible, de soumettre aux mêmes études les alcalis naturels.

Passons à la description des combinaisons nouvelles.

Composés de la strychnine.

Triiodure de strychnium, $C^{21}H^{22}N^2O^2,HI,I^2$. — Il semble que ce composé ait été décrit, il y a plusieurs années, par M. Herapath (1). Cependant ce chimiste distingué n'indique ni les circonstances dans lesquelles il l'a obtenu, ni les données de l'analyse; il s'est borné à faire remarquer tout vaguement que la combinaison paraît renfermer à peu près 3 atomes d'iode pour 1 atome de strychnine. Aussi bien ce ne sont que les caractères optiques de la combinaison de M. Herapath qui me font présumer que ce composé est identique avec le triiodure de strychnium.

La substance nommée en dernier lieu se dépose sous forme de flocons cristallins d'un rouge brun, lorsqu'on ajoute de l'iodure de potassium ioduré à une solution de nitrate de strychnine. En opérant avec des solutions très-étendues, le précipité s'obtient à l'état de prismes très-minces, d'un jaune doré, et qui souvent ont plusieurs centimètres de longueur. Il est préférable de n'opérer qu'avec une quantité de la solution d'iode insuffisante pour que tout le nitrate de strychnine soit décomposé. Si l'on en verse une plus grande quantité dans la solution, le précipité ne se dépose que difficilement et contient d'ailleurs un peu plus d'iode, ou à l'état libre, ou à l'état d'un composé plus iodé, mais d'une très-faible stabilité.

Le précipité ainsi formé est lavé, par décantation, par de l'eau froide, jusqu'à ce que l'eau de lavage évaporée sur une lame de platine ne laisse pas un résidu qui résiste à la calcination. Alors on porte la masse encore humide dans de l'alcool de 90 degrés Fahrenheit, on chauffe au bain-marie et on abandonne la dissolution brune, mais parfaitement limpide, à elle-même pendant quelques jours; au bout de ce temps

(1) *Chem. Gaz.*, 1855, p. 320.

on trouve le fond du vase couvert de longues aiguilles brillantes. Elles sont d'un brun foncé, et possèdent un éclat métallique bleuâtre semblable à celui du permanganate de potasse. D'ailleurs il ne m'a guère été possible de les mesurer. Les faces du prisme sont, à vrai dire, généralement striées, et les faces pyramidales sont très-peu développées. Cependant on trouve souvent, parmi les cristaux microscopiques déposés par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, des prismes hexagonaux très-réguliers, et des formes courtes qui semblent représenter des rhomboèdres aigus.

Les propriétés optiques de cette combinaison sont très-remarquables. On les observe très-nettement sur les aiguilles précipitées. En effet, si on les place dans le microscope de polarisation, la lumière polarisée traversant les cristaux, les aiguilles dont l'axe longitudinal se trouve parallèle au plan de polarisation offrent une teinte d'un brun foncé, presque noir ; les aiguilles, au contraire, dont l'axe est vertical à ce plan, se montrent d'un jaune pâle et à peu près incolores. En tournant le prisme de Nicol on peut donc faire varier à volonté la couleur des cristaux.

Le triiodure de strychnium est assez soluble dans l'alcool chaud, très-peu soluble dans le chloroforme, froid ou bouillant, presque insoluble dans le sulfure de carbone froid et chaud, à peine soluble dans l'éther bouillant.

La combinaison est décomposée à froid, plus facilement par une chaleur légère, par une solution de nitrate d'argent. Cette propriété a été mise à profit pour l'analyse.

I. $0^{gr},2000$ de la combinaison précitée, desséchée premièrement à 30, puis à 70 degrés, ont donné $0^{gr},1988$ d'iodure d'argent, desséché à 100 degrés, soit 53,8 pour 100 d'iode.

II. $0^{gr},434$ ont donné $0^{gr},4325$ d'iodure d'argent desséché à 100 degrés, ou 53,9 pour 100 d'iode. On a séparé de la

solution l'argent par l'acide chlorhydrique, on a précipité la strychnine par du bichlorure de platine. Le chloroplatinate de strychnine a été calciné et a laissé $0^{gr},0575$ de platine, correspondant à 44,9 pour 100 de strychnine.

III. $0^{gr},5550$ des cristaux ont fourni $0^{gr},5565$ d'iodure d'argent, desséché à 100 degrés, ou 54,2 pour 100 d'iode.

IV. $0^{gr},850$ ont de même donné $0^{gr},8520$ d'iodure d'argent, ou 54,1 pour 100 d'iode.

Ces données correspondent assez bien à une combinaison de 3 atomes d'iode pour 1 atome de strychnine, combinaison dans laquelle l'iode se calcule à 53,3 pour 100. Cependant une telle combinaison se trouve sans analogues parmi les corps bien étudiés : il a donc paru nécessaire d'en trouver une autre interprétation. Or, on sait que M. Weltzien, il y a peu d'années, a découvert une classe de combinaisons assez remarquable des alcalis alcooliques. En effet, les alcalis dérivés de l'ammonium par substitution des radicaux alcooliques forment des periodures cristallins doués, en général, de l'éclat métallique. On ne connaît, il est vrai, de telles combinaisons que pour les alcalis artificiels, dans lesquels tous les quatre atomes d'hydrogène sont substitués, mais il a paru néanmoins vraisemblable que le composé ci-dessus décrit trouverait ses analogues parmi cette classe de corps, et que sa composition devrait se formuler par

$$\text{C}^{21}\text{H}^{22}\text{N}^{2}\text{O}^{2}, \text{HI}, \text{I}^{2}.$$

C'est ce qui, à mon avis, se trouve démontré par les expériences suivantes.

On a dissous $0^{gr},397$ de nitrate de strychnine dans l'eau, on a ajouté $23^{cc},2$ d'une solution normale d'iode dans de l'iodure de potassium ($1^{cc} = 0^{gr},0127$ d'iode libre), et ensuite la quantité d'eau nécessaire pour que la liqueur occupât exactement le volume de $0^{lit},5$. On a versé le

tout sur un filtre, et à $o^{lit},25$ de la liqueur filtrée on a ajouté une petite quantité d'une solution d'amidon ; enfin on a titré l'iode libre par l'hyposulfite de soude. Ainsi on a trouvé que les $o^{gr},397$ de nitrate de strychnine ont consommé $20^{cc},4$ de la solution d'iode ou $2^{at},04$. Mais la combinaison contient 3 atomes d'iode ; l'un d'eux doit donc dériver de l'iodure de potassium, c'est-à-dire se trouver à l'état d'acide iodhydrique.

$o^{gr},420$ de nitrate de strychnine ont de même consommé $21^{cc},4$ de la solution d'iode, correspondant à $2^{at},02$ d'iode libre dans la combinaison.

D'ailleurs le composé, précipité et desséché d'abord à 30 degrés, ensuite à 70 degrés, ne tarde pas à exhaler des vapeurs d'iode quand on le fait bouillir avec de grandes quantités d'eau, ou même si on le chauffe avec de l'eau en grand excès, à une température médiocre. On a pu constater que la combinaison, chauffée pendant quelques heures avec de l'eau en excès, et en prenant soin de remplacer l'eau vaporisée, a perdu à peu près exactement 2 atomes d'iode.

$o^{gr},411$ ont été traités à la manière décrite jusqu'à ce que la solution fût complétement décolorée. La liqueur évaporée à siccité, à une température qui était quelques degrés au-dessous de 100 degrés, a laissé $o^{gr},270$ d'iodhydrate de strychnine, qui ont donné $o^{gr},140$ d'iodure d'argent, correspondant à $o^{gr},0757$ d'iode. Par conséquent, 2 atomes d'iode sont liés par une affinité beaucoup plus faible que le troisième.

$o^{gr},204$ ont été chauffés avec de l'eau de manière à condenser les vapeurs d'iode complétement par une solution d'iodure de potassium. La liqueur ainsi obtenue a ensuite été titrée par de l'hyposulfite de soude. Dans ce cas aussi la combinaison a perdu à peu près 2 atomes d'iode ($o^{gr},068$).

Dans toutes ces expériences, la quantité d'iode perdue est un peu moindre que celle que le calcul demande, ce

qui, vraisemblablement, tient à ce que, pendant la longue ébullition du liquide, un peu d'iode entre en combinaison en se substituant à une petite partie de l'hydrogène. Cette supposition se trouve confirmée si l'on considère la manière dont se comporte le triiodure d'éthyl-strychnium dans les mêmes circonstances. (*Voir* ci-dessous.)

D'un autre côté, je puis citer l'existence et le mode de formation de l'iodomercurate de strychnine, l'existence et les caractères optiques du triiodure d'éthyl-strychnium, comme preuve que 2 atomes d'iode existent dans la combinaison sous une autre forme, savoir plus légèrement liés que le troisième.

Enfin, par une analyse spéciale de la réaction qui a lieu en traitant le composé par une solution de nitrate d'argent, le fait mentionné ci-dessus se trouve confirmé de nouveau.

En effet, les dosages d'iode, cités plus haut, sont tous trop forts. Dans les deux dernières déterminations, la différence du résultat calculé s'élève même à 0,9 pour 100. Ayant cherché à remonter à la cause de ce fait étrange, j'ai trouvé qu'il tient à ce que les précipités contiennent une quantité appréciable d'iodate d'argent, et que la réaction entre le triiodure de strychnium et le nitrate d'argent peut se représenter par l'équation suivante :

$$3\overset{+}{\mathrm{Sr}}\mathrm{HI^3} + 9\mathrm{NAg\,O^3} + 3\mathrm{H^2O} = 3\overset{+}{\mathrm{Sr}}\mathrm{NHO^3} + 6\mathrm{NHO^3} + 8\mathrm{AgI} + \mathrm{IAgO^3}.$$

Pour démontrer que cette équation est admissible, j'ai lavé les filtres des deux dernières déterminations d'iode avec de l'eau ammoniacale étendue ; évaporées à 90 degrés environ, les liqueurs ont laissé de belles aiguilles d'iodate d'argent dont les poids étaient :

$0^{gr},080$ (calc. $0^{gr},076$),
$0^{gr},114$ (calc. $0^{gr},112$).

Ces résidus ont ensuite été traités par l'iodure de potassium et l'acide chlorhydrique, préalablement mélangés; par ce traitement une quantité très-considérable de l'iode a eu lieu; on l'a titrée par de l'hyposulfite de soude, et trouvé des quantités qui, suivant l'équation

$$1AgO^3 + 6KI + 6HCl = 3H^2O + 6KCl + AgI + I^6,$$

correspondent à :

$0^{gr},068$ d'iodate d'argent,
$0^{gr},103$ du même sel.

Voici donc les résultats des analyses :

	Calculé.		Trouvé.			
$C^{21}H^{22}N^2O^2H$.	335	46,79	»	»	»	»
I^6	381	53,21	52,7	52,8	53,1	53,0
	716	100,00				

Le triiodure de strychnium est un peu soluble dans l'eau. Par titration de l'iode libre j'ai trouvé qu'il exige environ 14000 parties d'eau à 15 degrés pour se dissoudre. Cette solution présente une très-faible stabilité. C'est une chose digne de remarque que la solution alcoolique soit très-constante, même à une température qui se rapproche sensiblement du point d'ébullition, que le composé solide desséché puisse être tenu pendant plusieurs heures à une température de 140 à 150 degrés sans que décomposition ait lieu, tandis que la solution aqueuse, même à la température ordinaire, exhale des vapeurs d'iode.

Lorsqu'on fait bouillir le triiodure avec l'acide sulfurique concentré, il se dissout en se colorant en rouge cramoisi, puis en rouge foncé, mais il se décompose en même temps en dégageant des vapeurs d'iode. Si l'on chauffe doucement avec l'acide nitrique, il se dissout, et la liqueur se colore en rouge de sang; par l'ébullition, des vapeurs

d'iode se dégagent. L'acide chlorhydrique chaud et concentré paraît le dissoudre sans altération. Des solutions alcooliques chaudes auxquelles on a ajouté des quantités appréciables d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendus, le triiodure se dépose inaltéré par refroidissement. La combinaison se décompose déjà à froid par l'eau ammoniacale concentrée. La liqueur se remplit d'aiguilles de strychnine.

La strychnine ne forme pas des composés plus iodés. D'une solution alcoolique du triiodure à laquelle a été ajouté un grand excès d'iode, le triiodure s'est séparé sans altération.

Ce composé ne paraît pas présenter de rapports avec la combinaison iodurée de la strychnine que M. Pelletier a découverte. Celle-ci, en effet, paraît appartenir à une classe de corps tout différents, et qui ne présentent point les caractères optiques des periodures.

Si l'on chauffe la solution alcoolique brune du triiodure avec une solution alcoolique de cyanure de potassium, elle se décolore parfaitement; si l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant plusieurs jours, elle dépose des groupes radiés d'aiguilles qui peut-être constituent un tricyanure.

Iodomercurate de strychnine, $C^{21}H^{22}N^2O^2HI + HgI^2$. — En faisant digérer une solution alcoolique chaude de triiodure de strychnine avec du mercure, elle se décolore complétement en formant ce composé qui est insoluble dans l'eau et qui ne se dissout que très-difficilement dans l'alcool bouillant. De cette solution il se sépare peu à peu en cristaux d'un beau jaune pâle, ayant l'éclat du diamant. Sous le microscope, ces cristaux se présentent comme des tables triangulaires à angle droit et dont les angles aigus sont tronqués.

Si l'on chauffe le composé avec de l'acide nitrique étendu il se dépose du biiodure de mercure rouge. Lorsqu'on le traite, suspendu dans l'eau, par l'hydrogène

sulfuré, il se décompose en formant du sulfure de mercure.

La composition a été déterminée par synthèse et par analyse.

I. $0^{gr},9555$ du triiodure se sont emparés de $0^{gr},265$ d'un poids déterminé de mercure et ont formé $1^{gr},2245$ de l'iodure double.

II. $0^{gr},8587$ de l'iodomercurate chauffés en présence de la chaux sodée ont fourni $0^{gr},1830$ de mercure.

III. $0^{gr},9650$ en suspension dans l'eau ont été traités par l'hydrogène sulfuré. Le sulfure lavé a été décomposé par le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, puis, le chlore chassé, de nouveau précipité sous forme de sulfure. Le poids de celui-ci s'est trouvé égal à $0^{gr},247$.

Ce qui donne en centièmes :

	Calculé.		Trouvé.		
$C^{21}H^{22}N^2O^2HI^3$..	716	78,17	78,0	»	»
Hg.....	200	21,83	21,6	21,3	21,5
	916	100,00	99,6		

En faisant digérer une solution chaude du triiodure avec du zinc ou du magnésium, il se forme aussi des sels doubles cristallins, mais qui n'ont pas été analysés.

Triiodure de méthyl-strychnium, $C^{21}H^{22}N^2O^2, CH^3, I^3$. — Lorsqu'on dissout 1 molécule de strychnine avec un peu plus de 1 molécule d'iodure de méthyle dans l'alcool chaud, qu'on évapore à cristallisation et qu'on laisse refroidir, l'iodure de méthyl-strychnium se sépare presque entièrement. Les cristaux sont repris par l'eau, recristallisés et desséchés à 100 degrés. Puis on dissout 1 molécule de ce composé avec 1 molécule d'iode dans l'alcool chaud; par refroidissement très-lent, on trouve le fond du vase couvert d'aiguilles, souvent de plusieurs centimètres de longueur et

ées de l'éclat de diamant. Elles sont colorées en jaune

1, et par leur couleur et leur éclat se rapprochent du

chlorochromate de potasse. Cependant la lumière réfléchie est d'une nuance bleue très-belle.

La lumière polarisée traversant les aiguilles, celles-ci présentent une coloration jaune pâle, si l'axe de cristallisation se trouve vertical au plan de la polarisation; elles sont d'un rouge pourpre, s'il est placé parallèlement à ce plan.

En faisant bouillir le composé avec de l'eau, il exhale des vapeurs d'iode; en le traitant par le nitrate d'argent il se décompose.

$0^{gr},422$ ont donné $0^{gr},404$ d'iodure d'argent calciné, qui, fondu dans un courant de chlore, a laissé $0^{gr},247$ de chlorure d'argent.

$0^{gr},642$ ont de même fourni $0^{gr},614$ d'iodure d'argent et $0^{gr},3745$ de chlorure fondu.

En centièmes :

	Calculé.		Trouvé.	
$C^{21}H^{22}N^2O^2, CH^3$..	349	47,81	»	»
I^3.....	381	52,19	51,7	51,65
	730	100,00		

Triiodure d'éthyl-strychnium, $C^{21}H^{22}N^2O^2, C^2H^5, I^3$. — A la solution aqueuse de l'iodure d'éthyl-strychnium (préparé d'après la méthode de M. How) on a ajouté de la teinture d'iode tant qu'il s'est déposé un précipité coloré en jaune brun clair. Celui-ci a été ensuite lavé par l'eau froide et repris par l'alcool chaud. Par un refroidissement lent, la liqueur laisse déposer de longues aiguilles quadrilatères, colorées en jaune brun, douées d'un éclat de diamant et d'un reflet très-beau bleu azur. Si l'axe des aiguilles est placé verticalement au plan de la polarisation, la lumière polarisée traversant les cristaux est d'un jaune pâle; s'il se trouve parallèle à ce plan, elle présente une teinte bleu-pourpre foncé.

Si l'on fait bouillir le composé dans une grande quantité

d'eau, il se dissout en exhalant des vapeurs d'iode. Lorsqu'on évapore la liqueur, à la fin tout à fait décolorée, il se dépose, par refroidissement, des aiguilles blanches et soyeuses d'iodure d'éthyl-strychnium, mais aussi un peu d'iode libre, et la liqueur prend une réaction acide. C'est ce qui annonce une substitution partielle qui vraisemblablement se trouve représentée par l'équation suivante :

$$\overset{+}{\mathrm{Sr}}\,\mathrm{C^2H^5I^3} = \overset{+}{\mathrm{Sr}}\,\mathrm{C^2H^5}\left\{\begin{matrix}\mathrm{I}\\\mathrm{I}\end{matrix}\right. + \mathrm{HI},$$

supposition qui devient plus probable puisque M. Ménéthriès a réussi à former le bromure analogue.

I. $0^{gr},421$ ont fourni $0^{gr},3945$ d'iodure d'argent calciné, qui, fondu dans un courant de chlore, a donné $0^{gr},2420$ de chlorure.

II. $0^{gr},694$ ont donné $0^{gr},663$ d'iodure d'argent desséché à 100 degrés, qui a été lavé par l'eau ammoniacale étendue. La liqueur évaporée et le résidu traité par de l'iodure de potassium et de l'acide chlorhydrique, puis titré par l'hyposulfite de soude, on a pu constater la présence de $0^{gr},080$ d'iodure d'argent (calc. $0^{gr},088$). On a donc appliqué un calcul analogue à celui qui se trouve mentionné dans l'analyse du triiodure de strychnium.

Voici le résultat réduit en centièmes :

	Calculé.		Trouvé.	
$\mathrm{C^{21}H^{22}N^2O^2, C^2H^5}$.	363	48,70	»	»
$\mathrm{I^3}$.....	381	51,30	50,75	50,7
	744	100,00		

Le triiodure d'éthyl-strychnium ne forme aucun composé plus iodé. Au moins une telle combinaison ne se forme pas en traitant la dissolution du triiodure par un grand excès d'iode. L'analyse (II), à vrai dire, a été effectuée sur des cristaux qui se sont déposés d'une telle solu-

Triiodure d'amyl-strychnium, $C^{21}H^{22}N^2O^2, C^5H^{11}, I^3$. — On a préparé le chlorure d'amyl-strychnium de la manière indiquée par M. How. Ce composé a été dissous dans l'eau et précipité par une solution d'iodure de potassium ioduré. Le précipité jaune-brun, lavé par l'eau froide, a été repris par l'alcool chaud et abandonné à un refroidissement lent. Il s'est déposé des aiguilles d'un jaune brun clair, extrêmement minces et entrelacées, qui d'ailleurs étaient toutes semblables aux cristaux les plus petits du triiodure d'éthyl-strychnium, et qui se comportaient d'une manière tout analogue, exposées à la lumière polarisée transmise.

Néanmoins deux analyses ont donné des déterminations d'iode trop fortes.

I. $0^{gr},345$ ont fourni $0^{gr},3275$ d'iodure d'argent calciné, qui, fondus dans le chlore, se sont transformés en $0^{gr},200$ de chlorure d'argent.

II. $0^{gr},6413$ ont de même laissé $0^{gr},371$ de chlorure d'argent. Ces deux données correspondent à 51,3-51,2 pour 100 d'iode, tandis que le triiodure d'amyl-strychnium n'en demande que 48,48 pour 100. Frappé par cette discordance entre le résultat trouvé et le résultat calculé, j'ai pensé un moment qu'en chauffant la strychnine avec de l'alcool absolu et du chlorure d'amyle en vases hermétiquement fermés, ce qu'on a fait pendant quatre jours, on avait pu former du chlorure d'éthyle et de l'alcool amylique, et que le chlorure d'éthyle avait peut-être réagi sur la strychnine. En effet, le triiodure d'éthyl-strychnium contient exactement 51,3 pour 100 d'iode. D'un autre côté, on pouvait aussi supposer l'existence d'un composé d'amyl-strychnium plus iodé que le triiodure. Il était possible que j'eusse analysé un mélange.

La question n'était donc pas difficile à trancher. Dans la dernière hypothèse, le tout devrait pouvoir se transformer en la combinaison plus iodée, pas dans la première. En

effet, on sait d'après ce qui précède qu'il n'existe pas de composé de l'éthyl-strychnium plus iodé que le triiodure.

L'expérience a montré qu'il existe un pentaiodure d'amyl-strychnium.

De plus, ayant été abandonnée plusieurs jours à elle-même, l'eau mère des cristaux mixtes avait déposé une cristallisation beaucoup plus claire et contenant la quantité d'iode qu'exige la formule du triiodure. Ces cristaux formaient aussi des aiguilles extrêmement minces et entrelacées qui dans le microscope polarisant présentaient les mêmes propriétés optiques que les combinaisons précédentes.

$0^{gr},5435$ ont donné $0^{gr},4875$ d'iodure d'argent calciné, qui fondu dans un courant de chlore ont fourni $0^{gr},298$ de chlorure.

Ce qui donne en centièmes :

	Calculé.		Trouvé.
$C^{21}H^{22}N^2O^2, C^5H^{11}$.	405	51,52	»
I^3	381	48,48	48,55
	786	100,00	

Il résulte de ce qui précède que pour préparer cette combinaison à l'état de pureté complète, il faut dissoudre un poids déterminé du chlorure d'amyl-strychnium dans l'eau, et ajouter une dissolution d'iodure de potassium ioduré qui contienne exactement 2 atomes d'iode libre pour 1 atome de chlore dans le chlorure.

Pentaiodure d'amyl-strychnium,

$$C^{21}H^{22}N^2O^2, C^5H^{11}, I^5.$$

— On dissout le précipité qui se dépose quand on ajoute de l'iodure de potassium ioduré au chlorure d'amyl-strych-
., dans l'alcool, avec un excès d'iode. Par refroidis-
t lent, le pentaiodure se dépose sous forme d'aiguilles

quadrilatères, colorées presque en noir avec une nuance bleu-grisâtre. Vus sous le microscope, les cristaux présentent dans la lumière réfléchie l'éclat vif de l'acier poli. Dans la lumière polarisée, ils sont parfaitement opaques si l'axe de cristallisation se trouve dans le plan de polarisation. Si l'axe du cristal est situé perpendiculairement à ce plan, ils présentent une couleur violet-pourpre foncé, phénomène qui d'ailleurs ne s'observe que si les aiguilles sont bien minces.

A l'état sec, ils supportent une température de 100 degrés sans dégager de l'iode ou fondre. La détermination des points de fusion de ces composés présente d'ailleurs des difficultés, parce qu'ils dégagent de l'iode plus tôt qu'ils entrent en fusion. Ce n'est donc pas le point de fusion de la combinaison inaltérée qu'on détermine.

I. $0^{gr},317$ ont donné $0^{gr},3555$ d'iodure d'argent calciné, qui de leur côté ont fourni $0^{gr},2175$ de chlorure fondu.

II. $0^{gr},5400$ ont donné $0^{gr},6205$ d'iodure d'argent, desséché à 100 degrés, ce qui, évalué en AgI, correspond à 61,8 pour 100 d'iode; au contraire, si l'on calcule d'après l'équation

$$3\overset{+}{\mathrm{Sr}},\mathrm{C^5H^{11}},\mathrm{I^5}+15\,\mathrm{NAgO^3}+6\,\mathrm{H^2O}$$
$$=3\overset{+}{\mathrm{Sr}},\mathrm{C^5H^{11}},\mathrm{NO^3}+13\,\mathrm{AgI}+21\,\mathrm{AgO^3}+12\,\mathrm{NHO^3},$$

l'analyse a donné 60,5 pour 100 d'iode. La masse a été transformée en $0^{gr},369$ de chlorure d'argent, ce qui donne 60,6 pour 100 d'iode.

Voici donc les résultats des analyses :

	Calculé.		Trouvé.	
$\mathrm{C^{21}H^{22}N^2O^2},\mathrm{C^5H^{11}}$.	405	38,94	»	»
$\mathrm{I^5}$.....	635	61,06	60,65	60,55
	1040	100,00		

Composés de la brucine.

Triiodure de brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4,HI,I^2$. — On précipite une solution étendue de sulfate de brucine par l'iodure de potassium ioduré. Le précipité floconneux rouge-brun est lavé par décantation avec de l'eau froide et repris par une assez grande quantité d'alcool. La liqueur lentement refroidie dépose alors des aiguilles très-belles, colorées en violet brun, longues souvent de plusieurs centimètres, douées d'un éclat de diamant presque métallique, et dont l'aspect rappelle bien celui du triiodure de strychnium. Traversées par la lumière polarisée, elles offrent une teinte d'un jaune clair, si leur axe est placé parallèlement au plan de la polarisation. Dans la position verticale à ce plan ils sont au contraire d'un brun pourpre avec une nuance bleue. Ces propriétés optiques sont bien remarquables. A vrai dire, les couleurs du triiodure de strychnium se présentent justement dans le sens inverse. C'est ce qui ressort de la confrontation suivante :

Plan de polarisation.	Axe de longueur du cristal.	
|	—	Triiodure de strychnium : jaune pâle. Triodure de brucinium : brun pourpre.
—	—	Triiodure de strychnium : rouge pourpre. Triiodure de brucinium : jaune clair.

Je regrette bien de n'avoir pas réussi à obtenir des cristaux propres à être mesurés, car ce n'est que par cette voie qu'on pourrait exactement décider si le rapport curieux mentionné ci-dessus tient à la structure atomistique des deux alcalis contenus dans les espèces de strychnos, ou bien si ce n'est qu'un phénomène singulier cristallographique qui se présente quelquefois, savoir, que l'axe longitudinal des cristaux d'une part est parallèle à un vertical, d'autre part à un prisme horizontal. On sait

que c'est ce qui a lieu pour la cœlestine. Je pense aussi que les deux combinaisons mentionnées ici sont dans ce cas. Autrement on doit en effet retrouver le même phénomène dans tous les periodures de la brucine. Mais il est bien certain que le pentaiodure de méthyl-brucinium dans le microscope de polarisation se comporte comme les composés de la strychnine. Le triiodure d'allyl-brucinium paraît être dans le même cas; mais puisque cette combinaison se montre toujours sous la forme de lames assez larges, il est difficile de décider lequel des axes doit être considéré comme axe de longueur.

$0^{gr},501$ ont donné $0^{gr},2715$ d'iodure d'argent calciné, qui, fondu dans un courant de chlore, se transforma en $0^{gr},1665$ de chlorure; $0^{gr},261$ ont de même fourni $0^{gr},2345$ d'iodure d'argent et $0^{gr},1435$ de chlorure.

Ce qui donne en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.	
$C^{23}H^{26}N^2O^4H$.....	50,90	»	»
I^3.....	49,10	48,7	48,65
	100,00		

Triiodure de méthyl-brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4, CH^3, I^3$. — On prépare d'abord l'iodure de méthyl-brucinium en dissolvant de la brucine, avec un petit excès d'iodure de méthyle, dans l'alcool et en évaporant à cristallisation. Les cristaux sont repris par de l'eau chaude qui, par refroidissement, dépose l'iodure en très-belles lames blanches et soyeuses; 1 molécule de cet iodure est ensuite dissoute avec 2 atomes d'iode dans l'alcool chaud. La liqueur dépose par un refroidissement très-lent le triiodure, et plus tard, dans le cas où l'on a employé même un petit excès d'iode, le pentaiodure. Le triiodure se présente sous la forme de lames très-belles, ayant 1 millimètre environ de large et plusieurs millimètres de long et groupées en rosettes; elles sont d'un rouge brun et possèdent un éclat vif de diamant. La lu-

mière traversant les lames est colorée en rouge jaune; la lumière réfléchie est d'une teinte bleu foncé. Ils n'exercent pas d'influence sur la lumière polarisée, ce qui paraît annoncer que les lames sont des tranches verticales à l'axe du cristal.

$0^{gr},4355$ ont été dissous dans de l'alcool et précipités par une solution alcoolique de nitrate d'argent. On a obtenu $0^{gr},384$ d'iodure d'argent calciné, qui ont fourni $0^{gr},2345$ de chlorure fondu.

$0^{gr},501$ ont été traités d'abord à froid, puis à une chaleur faible par une solution aqueuse de nitrate d'argent. On a obtenu $0^{gr},444$ d'iodure calciné, qui fondus dans le chlore ont été transformés en $0^{gr},2705$ de chlorure.

Voici les résultats des deux méthodes analytiques :

	Calculé.	Trouvé.	
$C^{23}H^{26}N^2O^4CH^3$...	51,77	»	»
I^3, ...	48,23	47,7	47,84
	100,00		

Pentaiodure de méthyl-brucinium,

$$C^{23}H^{26}N^2O^4, CH^3, I^5.$$

— Cette combinaison se forme en dissolvant l'iodure de méthyl-brucinium avec un grand excès d'iode dans l'alcool chaud. Par refroidissement, il se dépose de petits prismes à peu près noirs qui réfléchissent de la lumière bleue. L'axe du cristal étant placé parallèlement au plan de la lumière polarisée qui traverse les prismes, ceux-ci sont opaques, noirs; si l'on fait tourner le prisme de Nicol d'un angle de 90 degrés, les cristaux se présentent colorés en rouge plus ou moins foncé. Ce changement se passe donc dans le sens inverse de celui qui a lieu lorsque la lumière polarisée traverse le triiodure de brucinium.

$0^{gr},403$ ont donné $0^{gr},4495$ d'iodure d'argent calciné.

$0^{gr},381$ ont de même fourni $0^{gr},425$ d'iodure d'argent, qui se sont transformés en $0^{gr},2590$ de chlorure.

Ce qui donne :

	Calculé.	Trouvé.	
$C^{23}H^{26}N^2O^4, CH^3$ . .	39,18	60,2	60,25
I^5	60,82	»	»
	100,00		

Triiodure d'éthyl-brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4$, C^2H^5, I^4. — L'iodure d'éthyl-brucinium s'obtient très-facilement par la méthode donnée par M. Gunning. Cristallisé deux fois dans l'alcool étendu et chaud, il est pur. On le dissout avec un peu moins de 2 atomes d'iode (dans le cas contraire, il se forme facilement une certaine quantité de pentaiodure) dans l'alcool chaud. Par refroidissement lent et si l'on abandonne la liqueur à elle-même pendant plusieurs jours, on trouve le fond et les côtés du vase couverts de groupes hémisphériques de cristaux colorés en jaune rouge, doués d'un éclat doré et qui, suspendus dans la liqueur, présentent un très-bel aspect. Des solutions, même très-étendues, et qu'on a fait refroidir avec une lenteur extrême, n'ont guère donné des cristaux plus grands. Vu en masse, ce composé est tout semblable au cuivre réduit et d'un éclat parfaitement métallique. Sous le microscope, au contraire, il se présente doué d'un éclat vif de diamant et rappelle complétement l'aspect de la combinaison méthylique analogue. En général, il n'affecte pas la lumière polarisée. Quelquefois, cependant, on trouve des lames rhombiques qui, dans une position, sont d'un jaune pâle qui, lorsqu'on fait tourner le prisme de Nicol de 90 degrés, se change en un rouge pourpre clair. Mais il n'est pas possible de décider quelle est la direction de l'axe du cristal.

$0^{gr},307$ ont donné $0^{gr},2745$ d'iodure d'argent fondu.

$0^{gr},5005$ ont de même fourni $0^{gr},435$ d'iodure d'argent calciné.

Voici les résultats en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.	
$C^{22}H^{26}N^2O^4, C^2H^5$...	52,61	»	»
I^5.....	47,39	46,7	46,8
	100,00		

Pentaiodure d'éthyl-brucinium, $C^{22}H^{26}N^2O^4, C^2H^5, I^5$. — En faisant cristalliser le composé précédent d'une solution alcoolique à laquelle on a ajouté un grand excès d'iode, ou en dissolvant l'iodure d'éthyl-brucinium, avec 6 à 8 atomes d'iode, dans l'alcool chaud, le pentaiodure se dépose par refroidissement lent. Un excès d'iode est absolument nécessaire. J'ai analysé des cristaux dont la quantité d'iode ne correspondait qu'à 4 ou 4,5 atomes pour 1 atome d'éthyl-brucinium, et qui néanmoins présentaient un aspect tout à fait homogène. Le pentaiodure se dépose sous forme d'aiguilles très-belles, quadrilatères, colorées en vert métallique foncé. Si elles ne sont pas bien minces, il est impossible d'observer l'absorption différente de la lumière polarisée qu'elles font voir, lorsque l'axe est placé verticalement ou parallèlement au plan de la polarisation. Dans le premier cas, elles sont, en effet, d'un rouge pourpre, dans le second non transparentes. Le phénomène est donc analogue à celui que présente le triiodure de brucinium, mais différent de celui qu'on observe avec le pentaiodure de méthyl-brucinium.

Le composé dégage déjà de l'iode à une température de 65-70 degrés. Voilà pourquoi il a été desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. D'ailleurs, toutes les combinaisons de la brucine ont été traitées de cette manière avant qu'on les ait analysées. En effet, elles exhalent toutes de l'iode à une température assez basse.

Les déterminations de l'iode qui suivent sont toutes deux de 0,8 pour 100 environ au-dessous du résultat calculé. Je regrette bien de n'avoir pas réussi à trouver quelque méthode plus exacte que celle qui consiste à traiter la combinaison

pulvérisée par une solution de nitrate d'argent, à une douce chaleur. J'ai essayé de calciner le composé avec de la chaux sodée dans un tube à combustion assez long; mais il s'est formé, outre l'iodure, de l'iodate; par suite, la dissolution de la chaux sodée dans l'acide nitrique faible s'est colorée en jaune par de l'iode libre. J'ai dissous la combinaison dans de l'alcool et transformé l'iode en acide iodhydrique au moyen de l'hydrogène sulfuré, mais il s'est formé en même temps un composé organique sulfuré.

$0^{gr},378$ ont donné $0^{gr},4143$ d'iodure d'argent calciné, qui, dans un courant de chlore, se sont transformés en $0^{gr},2535$ de chlorure.

$0^{gr},4155$ ont fourni $0^{gr},4570$ d'iodure d'argent fondu.

Ce qui donne en centièmes :

	Calculé	Trouvé.	
$C^{23}H^{26}N^2O^4, C^2H^5$..	39,98	»	»
I^5.....	60,02	59,25	59,3
	100,00		

Triiodure d'amyl-brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^5H^{11}, I^3$. — Lorsqu'on continue pendant ving-quatre heures à chauffer au bain-marie, en vases hermétiquement fermés, un mélange de chlorure d'amyle et de brucine dissoute dans l'alcool absolu, il se forme du chlorure d'amyl-brucinium, composé qui, l'alcool chassé, se dissout très-aisément dans l'eau chaude, et par refroidissement se dépose en aiguilles minces, blanches et soyeuses. En précipitant la solution aqueuse de ce corps (qui, d'ailleurs, sera bientôt décrit d'une manière plus détaillée) par l'iodure de potassium ioduré, il se dépose des flocons en rouge jaune. Ils sont lavés par l'eau froide, repris par une grande quantité d'alcool bouillant. On laisse la solution très-étendue refroidir très-lentement. Le triiodure se dépose alors en aiguilles très-minces, colorées en rouge jaune et d'un éclat soyeux. Traversées par la lumière polarisée, elles présentent des couleurs différentes, si l'axe est placé parallèlement au plan

de la polarisation (dans ce cas elles sont colorées en brun), ou bien s'il est vertical à ce plan (dans ce cas le cristal n'est traversé que par des rayons jaunes). A cet égard, elles sont donc semblables au triiodure de brucinium.

$0^{gr},3785$ ont donné $0^{gr},3225$ d'iodure d'argent fondu.

$0^{gr},3400$ » $0^{gr},2815$ » »

Voici les résultats trouvés et calculés :

	Calculé.	Trouvé.	
$C^{23}H^{26}N^2O^4, C^5H^{11}$..	54,96	»	»
I^3.....	45,04	44,8	44,7
	100,00		

Pentaiodure d'amyl-brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^5H^{11}I^5$. — On dissout le triiodure dans l'alcool bouillant, on ajoute 2 atomes d'iode et on abandonne la solution à elle-même, en ayant soin de la tenir à une température de 30 à 40 degrés. On trouve après quelques jours le fond du vase couvert d'aiguilles de plusieurs centimètres de long et assez élargies. Elles sont colorées en vert bleuâtre, douées d'un vif éclat métallique, et se présentent sous le microscope comme des aiguilles rhombiques généralement superposées parallèlement à leur axe longitudinal. La couleur et l'éclat de ce composé rappellent tout à fait les élytres du *Cetonia aurata*. Les cristaux sont parfaitement opaques, et malgré beaucoup de recherches je n'ai pas réussi à trouver des échantillons assez minces pour examiner la question de savoir si elles possèdent un pouvoir absorbant à l'égard de la lumière polarisée.

$0^{gr},2975$ ont donné $0^{gr},313$ d'iodure d'argent, qui, fondus dans du chlore, ont fourni $0^{gr},1905$ de chlorure.

Ce qui donne en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
$C^{23}H^{26}N^2O_4, C^5H^{11}$..	42,27	»
I^3	57,73	56,75
	100,00	

Triallyl-brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^3H^5, I^3$.

— L'iodure d'allyle se combine aussi facilement que l'iodure d'éthyle à la brucine. Il suffit de dissoudre la brucine avec un peu plus d'une molécule d'iodure dans l'alcool chaud. Par refroidissement lent, il se dépose une grande quantité de groupes hémisphériques qui sont tout à fait semblables à l'iodure d'éthyl-brucinium. L'alcool chassé, le composé se dissout facilement dans l'eau chaude, et la solution laisse déposer à peu près la quantité totale de l'iodure nouveau en lames blanches et soyeuses. Cette combinaison sera décrite bientôt avec plus de détails. Pour le moment, je me borne à rapporter que si l'on en dissout une molécule (calculée d'après la quantité d'iode trouvée par une analyse) avec 2 atomes d'iode, la solution dépose des lames colorées en brun et douées de l'éclat de diamant, généralement groupées en étoiles et tout à fait semblables au triiodure de méthyl-brucinium. Toutefois, elles offrent une teinte un peu plus foncée. La lumière polarisée traversant les cristaux, la couleur de ceux-ci varie d'un jaune pur à un rouge presque clair. Mais les lames étant assez larges, il n'est pas facile de décider dans quelle position l'axe du cristal est placé.

$0^{gr},3275$ ont fourni $0^{gr},277$ d'iode d'argent fondu. Ce qui donne en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.
$C^{23}H^{26}N^2O^4, C^3H^5$	53,31	»
I^3	46,69	45,7
	100,00	

Pentaiodure d'allyl-brucinium, $C^{23}H^{26}N^2O^4, C^3H^5, I^5$. — Si l'on a ajouté, à la solution alcoolique chaude d'iodure d'allyl-brucinium, plus de 2 atomes d'iode, il se dépose en premier lieu le pentaiodure, et ce n'est que plus tard que le triiodure se sépare. On peut donc obtenir le pentaiodure en ajoutant à la solution d'iodure ou de triiodure un excès suffisant d'iode. Par refroidissement et surtout en abandonnant la solution à elle-même pendant

plusieurs jours, il se sépare de beaux cristaux. Et ce composé est le plus brillant de tous ces beaux corps. Il forme des aiguilles quadrilatères de plusieurs centimètres de long et douées de l'éclat et de la couleur vert métallique des élytres des cantharides. Parmi les prismes, en général opaques, il est bien rare d'en trouver un qui présente assez peu d'épaisseur pour que le pouvoir d'absorption différent dans le plan de polarisation et verticalement à ce plan puisse être nettement observé. Dans le dernier cas, il est donc opaque; dans le premier, il se montre coloré en rouge violet foncé. La combinaison se comporte donc comme le triiodure de brucinium.

$o^{gr},3260$ ont fourni $o^{gr},3485$ d'iodure d'argent fondu.

$o^{gr},5265$ » $o^{gr},5655$ » »

Voici les résultats calculés en centièmes :

	Calculé.	Trouvé.	
$C^{23}H^{26}N^2O^4, C^3H^5$..	40,66	*	*
I^5.....	59,34	58,0	58,1
	100,00		

Outre les composés décrits ci-dessus, et sur la propriété et la composition desquels j'espère pouvoir bientôt publier plus de détails, j'ai réussi à préparer les periodures de tous les alcalis de l'opium, c'est-à-dire de la morphine, de la codéine, de la narcéine, de la narcotine, de la thébaïne et de la papavérine. Parmi ces composés, les triiodures de codéine, de narcotine et de thébaïne se comportent à l'égard de la lumière polarisée comme l'iodure analogue de la strychnine. D'autre part, les triiodures de morphine (?), de narcéine (dont le changement de couleur dans la lumière polarisée est très-frappant), et de papavérine, ainsi que le pentaiodure de codéine, se comportent comme le triiodure de brucine. De plus, j'ai formé des triiodures des alquinquinas (quinine, cinchonine, méthylquinine, chonine, méthylquinidine, éthylquinine, éthyl-

cinchonine), ensuite de la berbérine, de méthylberbérine, de l'éthylberbérine, de la pipérine (de l'éthylpipérine?) et de l'atropine. Tous ces composés sont très-beaux, tous se présentent en cristaux brillants, dont quelques-uns même sont propres à mesurage; tous sont doués du pouvoir absorbant à l'égard de la lumière polarisée, mais leur préparation présente souvent bien plus de difficultés que celle des combinaisons mentionnées ci-dessus.

Je suis actuellement occupé de l'étude plus détaillée de ce groupe intéressant de combinaisons.

VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA RÉCIPROQUE DE LA LOI DE FARADAY SUR LA DÉCOMPOSITION DES ÉLECTROLYTES;

PAR M. BERNARD RENAULT.

Docteur ès Sciences.

CHAPITRE PREMIER.

Considérations préliminaires. — But de ce travail. — Historique. — Véritable expression du travail d'une pile. — Description des appareils d'expérimentation. — Ancien énoncé de la loi du travail intérieur. — Nouvel énoncé proposé et appuyé d'expériences nombreuses. — Distinction entre l'action efficace et celle qui ne concourt pas au travail mesuré. — Extension de cette distinction au composé qui se forme par l'attaque du métal. — Formule du composé produit à l'origine déduite du nombre d'équivalents électriques mesurés. — Conclusions.

Considérations préliminaires.

1. D'après la loi de Faraday sur les électrolytes, on sait qu'une même quantité d'électricité sépare, dans les dissolutions salines binaires, des poids de métaux proportionnels à leurs équivalents chimiques.

Celle de M. Becquerel, plus générale, établit qu'une combinaison formée de 1 équivalent d'élément électropositif et d'un nombre quelconque d'éléments électronégatifs exige,

pour se décomposer électrochimiquement, un nombre d'équivalents électriques (1) marqué par le nombre d'équivalents électronégatifs.

1° (2) « S'il faut 1 équivalent d'électricité pour décomposer 1 équivalent d'une combinaison quelconque rapportée à 1 équivalent d'acide, on peut admettre que si les deux éléments électropositif et électronégatif qui forment la combinaison sont séparés et viennent à se combiner ensemble par leur réaction chimique, ils dégagent exactement 1 équivalent d'électricité. De là, en se reportant à la loi énoncée plus haut, on déduit les conclusions suivantes, qui sont très-importantes pour la chimie :

» Lorsque 1 équivalent d'un corps, soit simple, soit composé, se combine avec un ou plusieurs équivalents d'un autre corps, si le premier joue le rôle d'élément électronégatif ou d'acide dans la combinaison, le dégagement d'électricité qui résulte de leur action chimique est tel, qu'il se produit toujours 1 équivalent d'électricité.

» Si 1 équivalent d'un corps tel que l'oxygène s'est déjà combiné avec un autre qui joue le rôle de base, et que la combinaison s'unisse de nouveau avec 1 équivalent du premier corps, c'est-à-dire d'oxygène, pour former un deutosel, il se dégage encore, lors de cette deuxième réaction, 1 équivalent d'électricité comme précédemment.

» La quantité d'électricité dégagée ne dépend donc que du corps qui joue le rôle d'acide dans la combinaison. »

Ainsi, à 1 équivalent d'hyposulfite de protoxyde de cuivre ajoute-t-on 1 équivalent d'oxygène, on aura 1 équivalent d'électricité. Et si l'on pouvait unir ce nouvel hyposulfite à 1 équivalent d'acide hyposulfureux, on obtiendrait un nouvel équivalent d'électricité.

---

(1) L'équivalent électrique est défini : la quantité d'électricité nécessaire pour décomposer 1 équivalent d'eau, 9 milligrammes par exemple.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XI, 4e série.

But du travail.

2. Le but de ce travail a été de vérifier expérimentalement si le nombre d'équivalents électriques obtenus lors de la dissolution d'un métal, d'un métalloïde, d'un corps composé, tel que arséniure, sulfure, etc., etc., est toujours égal au nombre d'équivalents électronégatifs qui s'unissent au corps dissous, et si la manière dont on effectue la combinaison, ainsi que l'état (simple ou combiné) du corps électronégatif, n'influe pas sur le nombre d'équivalents d'électricité obtenu.

Historique.

3. Un grand nombre de physiciens se sont occupés du travail chimique intérieur de la pile, et par cela même de la quantité d'électricité fournie par la dissolution d'un métal. Faraday (1834) « établit que le travail intérieur de la pile dans chaque couple est équivalent au travail chimique produit en un point quelconque du circuit extérieur, en prouvant qu'il faut dissoudre 1 équivalent de zinc dans le couple pour engendrer la quantité d'électricité nécessaire à la décomposition de 1 équivalent d'eau. »

M. Matteucci (1), de son côté, est arrivé à la suite de ses expériences aux conséquences suivantes :

1° Une quantité donnée d'un métal quelconque, dissoute par un acide quelconque plus ou moins rapidement, suivant le degré de concentration de l'acide, ou la température du dissolvant, développe toujours une quantité égale de force électrochimique, tandis que l'action galvanométrique est très-variable.

Les métaux employés par M. Matteucci ont été le zinc et le cuivre; les acides étaient : les acides azotique, sulfurique étendus, et le courant fourni par la dissolution des

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, 2e série ; 1835.

métaux précédents séparait dans un voltamètre des quantités d'argent qui ont conduit à la loi précédente.

2° Le courant électrique sépare, dans différents voltamètres, des poids métalliques proportionnels aux équivalents des métaux séparés.

3° En disposant en pile différents métaux, de manière que les quantités dissoutes soient dans le même rapport que leurs équivalents chimiques, on obtient une action électrochimique égale.

Cette dernière loi est la réciproque de la deuxième.

Les métaux employés par M. Matteucci ont été le cuivre, le plomb, le zinc, attaqués par de l'acide nitrique.

M. Daniell reconnut qu'il se dégageait autant d'hydrogène sur le platine de chaque couple que dans le voltamètre extérieur.

Plus tard, M. Grove retrouva la même loi au moyen de sa pile à gaz (1843), dans laquelle il disparaît à chaque couple autant d'oxygène et d'hydrogène qu'on en recueille dans un voltamètre placé dans le circuit.

MM. Bocquillon et Silbermann l'ont vérifiée sur la pile de Smée, dans laquelle l'hydrogène recueilli pour chaque élément était proportionnel au poids du cuivre déposé à l'extérieur électrochimiquement.

Enfin M. Despretz (1), en prenant de grandes précautions, a trouvé que dans l'élément Bunsen et Daniell, le travail chimique intérieur est à $\frac{1}{100}$ et $\frac{1}{150}$ près l'équivalent du travail chimique extérieur.

M. Matteucci lui-même est revenu sur le sujet et a prouvé que dans une pile de douze couples, acide sulfurique étendu et monosulfure de potassium, la quantité d'hydrogène recueillie dans un couple a été égale à la quantité d'hydrogène obtenue dans un voltamètre placé dans le circuit.

---

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XXXIII.

Au pôle négatif, il s'est assuré aussi que le dégagement d'oxygène dans la pile était égal à l'oxygène recueilli dans un voltamètre extérieur.

4. Comme il est facile de le voir, les éminents physiciens dont je viens de mentionner sommairement les expériences et les conclusions ont vérifié l'égalité du travail chimique intérieur et extérieur de la pile, tantôt en évaluant la perte de poids qu'éprouvait le métal négatif d'un couple, tantôt en recueillant le métal ou l'hydrogène qui se portait au pôle positif d'un élément, et en comparant le résultat à celui fourni par un voltamètre extérieur.

Les deux méthodes conduisent dans les cas cités plus haut à la loi troisième de M. Matteucci.

De sorte que le travail chimique intérieur d'une pile est égal au nombre d'équivalents de métal dissous au pôle négatif de chaque élément, ou au nombre d'équivalents de métal transporté au pôle positif.

Cette manière d'énoncer le travail chimique intérieur d'une pile n'offre pas assez de généralité; vraie dans les circonstances citées plus haut, elle ne l'est plus dans un grand nombre de cas. Elle ne répond pas à la loi de M. Becquerel sur les électrolytes extérieurs; son énoncé devrait être modifié ainsi :

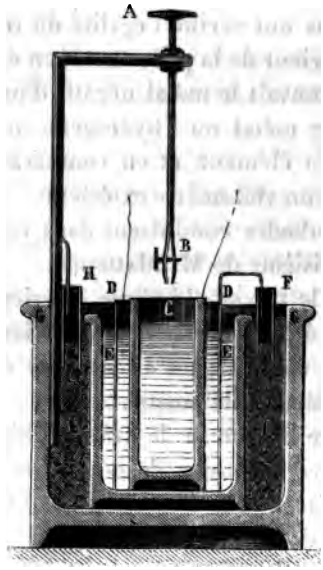
Le travail intérieur d'une pile est égal au nombre d'équivalents de l'élément électronégatif séparés dans le liquide en contact avec le métal négatif du couple et qui se combinent avec lui.

Les expériences suivantes ont eu pour but de vérifier cette loi dans un grand nombre de cas.

5. L'appareil dont je me suis servi pour attaquer les différents corps sur lesquels ont porté mes recherches est très-simple. Il se compose (*fig.* 1, p. 142) d'un vase extérieur de porcelaine GG, en contenant un deuxième EE également en porcelaine. Entre les deux on a coulé de la cire II. Deux godets F et H noyés dans cette cire, parfaitement isolés,

pleins de mercure, recevaient le courant électrique d'une part par la tige métallique BAH, d'autre part au moyen d'un fil de platine soudé à un cylindre de platine DD; enfin

Fig. 1.



AB, tringle mobile.
B, pince pour retenir les corps à dissoudre.
CC, vase poreux.
DD, cylindre de platine ou de charbon.
EE, premier vase de porcelaine.
GG, second vase de porcelaine.
II, cire remplissant l'intervalle.
F et H, godets à mercure où plongent les deux pôles du couple.

un vase poreux CC renfermait le liquide qui devait dissoudre le métal tenu par la pince de platine B.

La tige AB, mobile du haut en bas, permettait d'enfoncer plus ou moins le métal dans le dissolvant, par conséquent de faire varier à volonté l'énergie du courant.

En remplaçant la cire par du quartz pulvérisé et tassé, en supprimant les godets à mercure, il m'a été possible de porter cet appareil à des températures plus ou moins élevées et de vérifier la loi du travail chimique intérieur d'une pile dans des conditions où l'on ne s'était pas encore placé.

Pour comparer entre elles les quantités d'électricité obtenues, je me suis servi d'un galvanomètre différentiel à aiguilles astatiques.

Les deux fils, roulés en spirale l'un autour de l'autre, faisaient deux cents tours sur le cadre d'un galvanomètre et l'aiguille restait au zéro :

1° Quand le courant d'un couple Bunsen passait simultanément, mais en sens contraire, dans les deux fils;

2° Quand le courant du même couple, se bifurquant pour entrer dans les deux fils à la fois, était dirigé en sens contraire dans chacun d'eux.

Dans le premier cas, il est évident que les deux fils agissaient avec la même énergie sur l'aiguille du galvanomètre; dans le deuxième, qu'ils se partageaient également le courant.

Il est nécessaire que les deux fils soient roulés en spirale l'un autour de l'autre pour que leur action soit la même sur l'aiguille.

Il n'est pas commode d'obtenir ce résultat en se contentant de les enrouler l'un à côté de l'autre et simultanément.

En raccourcissant ou en allongeant convenablement les extrémités *libres* de l'un des fils, il est facile d'obtenir qu'ils offrent la même résistance, par conséquent qu'ils se partagent également le courant.

Pour unité d'électricité, j'ai pris dans toutes mes expériences celle que fournit la dissolution de $32^{mgr},75$ de zinc.

Deux appareils semblables à celui qui a été décrit plus

haut servaient à dissoudre, l'un le zinc, l'autre le corps sur lequel portait l'expérience. Le zinc était attaqué par de l'eau saturée de sel marin contenue dans un vase poreux (1); à l'extérieur du vase poreux se trouvait de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son volume d'eau; l'hydrogène se dégageait sur le cylindre de platine.

Dans ces conditions, aucune bulle gazeuse n'apparaissait sur le zinc, que l'on remplaçait aussitôt que sa surface se creusait irrégulièrement.

On faisait passer le courant fourni par la dissolution du corps dans l'un des fils du galvanomètre, puis, au moyen de la tringle mobile supportant le zinc, on dirigeait le courant fourni par ce métal, en sens contraire, dans l'autre fil. Avec un peu d'habitude, au bout de quelques secondes, on parvenait à équilibrer les deux courants, et, en surveillant constamment l'aiguille, à la maintenir très-voisine du zéro.

Quand on jugeait l'expérience suffisamment prolongée, on retirait d'abord le zinc, puis le corps, des liquides dissolvants, et, après les avoir essuyés et séchés, on déterminait par la balance la perte de poids qu'ils avaient subie.

Il est clair qu'en recherchant par les procédés ordinaires de la chimie le degré d'oxydation ou de chloruration auquel se trouvait le corps dissous d'après la perte de ce dernier, on pouvait en déduire le nombre d'équivalents de l'élément électronégatif qui s'étaient combinés à la portion dissoute et le comparer au nombre d'équivalents de chlore qui s'étaient unis pendant le même temps au zinc du couple antagoniste.

Voici le résultat de quelques expériences.

---

(1) Le vase poreux avait pour effet d'empêcher les bulles d'hydrogène de venir adhérer mécaniquement contre le zinc après s'être dégagées sur le platine.

6. — Tableau I.

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC équivalent.	RAPPORT.	RAPPORT théorique.	OBSERVATIONS.
		CUIVRE.			
Acide chlorhydrique étendu mélangé de chlorure de sodium	gr 0,520	gr 0,265	1,96	$\frac{Cu}{Zn} = 0,97$	
	0,522	0,268	1,94		
Ammoniaque et sulfate d'ammoniaque	0,768	0,394	1,94		
	0,307	0,157	1,95		
		BISMUTH.			
Acide azotique étendu	1,545	0,720	2,14	$\frac{Bi}{Zn} = 6,53$	
Chlorure de bismuth et acide chlorhydr.	0,922	0,375	2,17		
	0,815	0,250	2,18		
		ANTIMOINE.			
Bichromate de potasse et acide chlorhydr.	0,694	0,557	1,24	$\frac{Sb}{Zn} = 3,72$	
	0,677	0,552	1,23		
Acide chlorhydrique et protochlorure d'antimoine	2,464	1,926	1,27		
	1,052	0,845	1,24		
		OR.			
Acide chlorhydrique	0,699	0,350	1,99	$\frac{Au}{Zn} = 2,99$	Extérieurement au vase poreux se trouvait de l'acide azotique.
		ÉTAIN.			
Potasse et azotate de potasse	0,434	0,450	0,96	$\frac{Sn}{Zn} = 1,80$	Extérieurement au vase poreux se trouvait de l'acide azotique.
	0,151	0,146	0,96		
	0,184	0,204	0,90		

Par le tableau qui précède, on voit que pour un même courant produit il y a 2 équivalents de cuivre de dissous et 1 de zinc $\frac{2Cu}{Zn} = 1,94$.

1 équivalent de bismuth pour 3 de zinc $\frac{Bi}{2Zn} = 3,18.$

1 équivalent d'antimoine pour 3 de zinc $\frac{Sb}{3Zn} = 1,24.$

2 équivalents d'or pour 3 de zinc $\frac{2Au}{3Zn} = 1,99.$

1 équivalent d'étain pour 2 de zinc $\frac{Sn}{2Zn} = 0,90.$

Par conséquent, on ne peut dire que le nombre d'équivalents électriques est égal au nombre d'équivalents du métal qui se dissout au pôle négatif du couple.

On arrive au même résultat si on opère sur un couple dont les liquides excitateurs sont maintenus à l'état de fusion ignée.

En effet, si à l'extérieur du vase poreux du couple précédemment décrit, et dont la cire a été remplacée par du quartz tassé, on met du chlorure d'argent, et qu'à l'intérieur du même vase on place du chlorure de zinc anhydre, on pourra attaquer par le chlorure de zinc quelques métaux tels que le fer, le cuivre, etc., lorsque les deux chlorures auront été liquéfiés par la chaleur.

Voici le résultat de quelques expériences :

Cu.	Zn.	Rapport.	Rapport théorique.
gr	gr		
0,421	0,217	1,93	$\frac{Cu}{Zn} = 0,97$
0,618	0,320	1,90	

Fer.	Zn.	Rapport.	Rapport théorique.
gr	gr		
0,877	1,062	0,82	$\frac{Fe}{Zn} = 0,85$

Dans les expériences suivantes, on a recueilli le métal qui se déposait au pôle positif du couple.

7. — Tableau II.

LIQUIDE DU POLE POSITIF.	MÉTAL réduit.	ZINC dissous.	RAPPORT	RAPPORT théorique.	ZINC dissous dans le couple antagoniste.
		BISMUTH.			
Chlorure de bismuth et acide chlorhydrique étendu.....	gr. 0,652	gr. 0,305	2,13	6,53	0,302
	0,584	0,274	2,12		0,273
		ANTIMOINE.			
Chlorure d'antimoine et acide chlorhydrique étendu.....	0,615	0,508	1,20	3,72	0,509
		OR.			
Chlorure d'or Au^2Cl^3.	0,398	0,201	1,98	2,99	0,200
	0,630	0,318	1,97		0,319

L'antimoine et le bismuth se déposent mal au pôle positif de la pile; ce n'est qu'avec beaucoup de précautions que l'on peut recueillir la totalité du métal réduit.

L'or, au contraire, se dépose facilement sur le cylindre de platine.

Des résultats qui précèdent, on peut conclure que le nombre d'équivalents électriques ne peut être représenté par le nombre d'équivalents métalliques séparés dans le couple.

Mais si on remonte à la formule des composés qui se sont formés dans les expériences consignées dans le premier tableau, on trouve pour ces formules

$$Cu^2Cl, \quad BiCl^3, \quad SbCl^3, \quad Au^2Cl^3, \quad SnO^2.$$

Ces composés ont exigé pour leur formation 1, 3, 2 équi-

valents de chlore ou d'oxygène, et ces nombres d'équivalents sont précisément ceux que l'on déduit du poids du zinc dissous dans le couple antagoniste et représentant le nombre d'équivalents d'électricité qui s'y est produit.

Par conséquent, on doit admettre la loi énoncée précédemment, c'est-à-dire que *le nombre d'équivalents électriques est égal au nombre d'équivalents de l'élément électronégatif électrolysés dans la pile, et qui se combinent avec le métal négatif.*

Dans le deuxième tableau, en comparant successivement le poids du zinc dissous par l'acide chlorhydrique étendu placé dans le vase poreux du couple au poids du métal (1) réduit sur le platine, on arrive à la même conclusion. On peut regarder comme concordants les poids du zinc dissous dans les couples à dissolutions de bismuth, or, antimoine, et ceux dissous dans le couple antagoniste correspondant. L'élément électronégatif électrolysé mesure donc encore la quantité d'électricité produite dans le couple.

J'ai vérifié cette loi dans un grand nombre de cas, en variant le plus possible les métaux employés et la nature du dissolvant; les résultats des expériences que j'ai faites sont consignés dans les tableaux qui suivent.

J'ai toujours cherché, après la dissolution du métal, à quel degré d'oxydation ou de chloruration il se trouvait dans la liqueur, afin de m'assurer si la formule du composé produit était toujours d'accord avec le nombre d'équivalents électriques accusé par le couple zinc antagoniste.

(1) Bismuth, antimoine, or.

8. — Tableau III.

Aluminium. — Magnésium.

$Al = 13{,}75$, $Mg = 12{,}5$,

$\frac{Al}{Zn} = 0{,}419$. $\frac{2Al}{3Zn} = 0{,}28$ $\frac{Mg}{Zn} = 0{,}33$.

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
		ALUMINIUM.		
	gr	gr		
Potasse.	0,035	0,120	0,29	Extérieurement au vase poreux, potasse.
Eau régale étendue...	0,035	0,115	0,30	
Chlorure de zinc.	0,148	0,450	0,30	
Acide azotique étendu de 2 volumes d'eau..	0,115	0,368	0,31	Pôle positif formé par une lame de platine entourée de PbO^2.
	0,213	0,634	0,33	
	0,202	0,664	0,30	
		MAGNÉSIUM.		
Acide azotique étendu.	0,031	0,057	0,54	Extérieurement au vase poreux, même dissolvant.
	0,070	0,158	0,43	
	0,110	0,228	0,48	
Eau bromée..... ...	0,115	0,370	0,31	Extérieurement, se trouvait de l'acide azotique étendu.
	0,115	0,330	0,34	
	0,125	0,352	0,35	

Dans les expériences sur les deux métaux qui précèdent, il est bien difficile d'éviter tout dégagement gazeux autour du métal attaqué, surtout quand il s'agit du magnésium; aussi les rapports trouvés entre les poids du magnésium et du zinc dissous s'éloignent-ils assez du rapport théorique 0,33. Quand on se sert d'eau pure pour attaquer le magnésium, on s'en rapproche davantage. Alors les bulles disparaissent. La moyenne de deux expériences faites dans ces conditions a été 0,34; de l'acide sulfurique étendu avait été placé à l'extérieur du vase poreux et en contact avec le platine.

Les composés formés avaient pour formule générale

on sait qu'il ne peut se former un sel de protoxyde de fer, et cependant la quantité d'électricité obtenue correspond à un sel de protoxyde. Ne serait-on pas en droit d'admettre l'existence passagère d'un chromate de protoxyde, qui, réagissant sur l'excès d'acide chromique, se transforme par la réduction de cet acide en chromate de sesquioxyde. C'est ce que porte à croire l'expérience, car le fer est entouré d'un composé volumineux gris-verdâtre, qui se dissout à une petite distance du fer en colorant la liqueur en brun.

10. Le nickel, le cobalt et le cadmium attaqués par les dissolvants les plus variés n'ont donné, comme le fer, qu'un équivalent d'électricité pour un équivalent du métal dissous.

Je me contenterai de rapporter les expériences faites sur le cobalt, à cause de leur concordance.

Dissolvant : acide chromique, acide azotique étendu.

Cobalt.	Zinc.	Rapport.
0,655	0,687	0,95
0,226	0,236	0,95
0,315	0,330	0,95

L'équivalent du cobalt est $29{,}5\,\frac{Co}{Zn} = 0{,}90$.

Le rapport 0,95 inscrit plus haut donnerait pour équivalent du cobalt 31,1.

Dans le tableau IV, on peut remarquer trois expériences faites avec le même liquide employé comme dissolvant, le perchlorure de fer; les rapports 0,99, 0,89, 0,83 sont assez différents; cela tient à ce que le perchlorure employé était acide et qu'il y a eu une action locale inefficace dont l'intensité est allée en diminuant à mesure que l'acide s'est trouvé neutralisé.

---

ne peut donc pas considérer les composés multiples du fer comme des combinaisons binaires d'un radical électronégatif avec du fer dont le poids atomique serait different. »

Il est curieux de rapprocher l'impossibilité de décomposer directement Fe^3Cl^3 en Fe^2 et Cl^3, de celle de produire d'emblée ce composé.

11. — Tableau V.

Étain.

$$St = 59, \quad \frac{St}{Zn} = 1{,}80, \quad \frac{St}{2\,Zn} = 0{,}90.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Eau régale étendue....	1,545	0,855	1,80	Extérieurement se trouve de l'acide azotique concentré.
	7,675	4,390	1,75	
Bichlorure d'étain....	1,320	0,740	1,78	
	1,589	0,867	1,83	
	2,099	1,165	1,80	
Bichlorure d'étain avec chlorhydrate d'ammoniaque.....	0,665	0,366	2,09	Sans diaphragme poreux.
	1,780	0,850	2,10	
	1,608	0,764	2,09	
	0,935	0,471	2,09	
	2,365	1,138	2,08	
	0,637	0,202	2,10	
Eau de chlore.....	0,985	0,530	1,85	Extérieurement, AzO^5HO.
Brome dissous dans du bromure de potassium	1,310	0,717	1,82	
Acide azotique étendu.	0,330	0,175	1,88	Extérieurem. HCl.
$KOClO^5$ et HCl étendu.	0,880	0,480	1,83	Sans vase poreux.
NaCl et HCl étendu..	3,013	1,659	1,81	
Chromate de potasse et acide azotique.. ...	1,585	0,859	1,83	
Sulfhydrate d'amm....	0,577	0,540	1,06	
Polysulfure alcalin...	0,218	0,228	0,94	
Dissolution bouillante de potasse..	0,930	0,510	1,82	
	1,055	0,590	1,78	
	1,023	0,573	1,78	
	0,755	0,419	1,80	
Dissolution bouillante de potasse avec azotate de potasse en dissolution.....	0,434	0,450	0,96	Extér. AzO^5HO.
	0,151	0,146	0,96	
	0,242	0,273	0,88	
	0,184	0,204	0,90	
HCl et azotate de potasse en dissolution.	0,602	0,320	1,87	
	1,416	0,781	1,81	
	2,052	1,139	1,80	
Id. étendue d'acide hydrofluosilicique.....	1,835	0,980	1,87	
	0,442	0,245	1,80	

L'étain, en se dissolvant, passe ordinairement à l'état de sel au minimum; ce n'est que par le contact de la liqueur oxydante ou chlorurante que le sel au minimum formé d'abord passe ensuite au maximum. C'est le même phénomène que nous a présenté le fer. On sait que si l'on dissout l'étain dans l'eau régale (1), l'azotate de potasse et l'acide chlorhydrique, le chlorate de potasse et l'acide chlorhydrique, on obtient du bichlorure d'étain; mais ce bichlorure provient de la chloruration du protosel qui s'était d'abord formé. C'est du moins ce que l'on peut conclure des rapports inscrits dans le tableau précédent (2).

Quand on étend d'eau la dissolution qui attaque l'étain, par exemple, un mélange d'azotate de potasse et d'acide chlorhydrique, on ne trouve plus l'étain à l'état de bichlorure, mais à l'état de protosel, sans pour cela que le rapport du poids de l'étain et du zinc dissous ait changé.

Une dissolution chaude de potasse dissout l'étain à l'état de protoxyde; on peut constater cet état par les réactifs ordinaires.

La même dissolution, à laquelle on ajoute de l'azotate de potasse, renferme le métal à l'état de bioxyde, et l'étain a passé immédiatement à cet état, comme on peut s'en assurer en consultant les nombres inscrits en regard du dissolvant potasse et azotate de potasse. En effet, les rapports 0,96, 0,88 et 0,90 sont voisins de $0{,}90 = \frac{Sn}{2Zn}$, ce qui indique que le métal a passé de suite à l'état d'acide métastannique.

L'étain, attaqué à chaud par les polysulfures alcalins, se transforme immédiatement aussi en sel au maximum SnS^2, comme l'indique le rapport 0,94.

L'étain se dissout dans l'acide hydrofluosilicique à l'état

(1) Avec excès d'acide azotique.

(2) On sait que le bichlorure d'étain pur ne peut pas être électrolysé directement en Sn et Cl^2.

de protoxyde. Nous verrons plus loin que le cuivre, au contraire, passe à l'état de sel de bioxyde $2SiFl^3, 3CuFl$, ce qui est curieux, car les acides chlorhydrique, fluorhydrique étendus donnent, avec le même métal, des protosels.

12. — Tableau VI.

Antimoine.

$$Sb = 122, \quad \frac{Sb}{Zn} = 3{,}72, \quad \frac{Sb}{3Zn} = 1{,}24, \quad \frac{Sb}{4Zn} = 0{,}93.$$

$$Sb = 129, \quad \frac{Sb}{Zn} = 3{,}93, \quad \frac{Sb}{3Zn} = 1{,}31.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Eau régale étendue....	0,660	0,540	1,22	Sans diaphragme.
	1,020	0,840	1,22	Pôle positif formé par du graphite.
	0,220	0,170	1,29	
Dissolution chaude de potasse.....	0,465	0,365	1,27	
	0,250	0,200	1,25	Sans vase poreux.
Dissolution de KO ClO^5 et d'acide chlorhydrique étendu.....	0,545	0,440	1,23	ClO dissous extérieurement.
	0,840	0,665	1,26	
Dissolution bouillante de potasse.....	0,519	0,411	1,26	Extérieurement au vase poreux, se trouve AzO^{5}HO.
	0,267	0,216	1,23	
Dissolution de potasse et de KO, AzO^5....	0,707	0,578	1,22	
	0,255	0,202	1,26	
Perchlor. d'antimoine.	0,338	0,270	1,25	
Bichrom. de potasse et ac. chlorhyd. étendu.	0,694	0,557	1,24	
	0,677	0,552	1,23	
HCl concentré.....	2,464	1,926	1,27	
Protochl. d'antimoine.	1,052	0,845	1,24	Extérieurement HCl, sans vase poreux.
Sulfby. d'ammoniaque.	0,210	0,199	1,05	
Polysulfure alcalin....	0,371	0,395	0,93	

Il est facile de voir que l'antimoine, quand il se dissout, passe de préférence à l'état de sel de protoxyde, et qu'il n'est pas possible de l'obtenir immédiatement à l'état de perchlorure ou d'acide antimonique.

La dissolution de potasse et d'azotate de potasse, qui peut transformer l'étain à l'état d'acide métastannique immédiatement, est impuissante quand il s'agit de l'antimoine, et ne donne que de l'acide antimonieux.

Le polysulfure de potassium paraît plus efficace, si on s'en rapporte au rapport 0,93, qui correspondrait à la formation du composé SbS^4; ce composé sulfuré d'antimoine non étudié serait l'analogue par sa composition de l'oxyde intermédiaire SbO^4 ou Sb^2O^8 (SbO^6SbO^3). N'ayant pas cherché à isoler ce composé possible, je n'insisterai pas davantage.

Quelques chimistes adoptent encore pour l'équivalent de l'antimoine le nombre 129, qui diffère sensiblement de 122. Les rapports trouvés pour $\frac{Sb}{3Zn}$, et inscrits dans le tableau VI, se rapprochent en général davantage du rapport théorique 1,24, obtenu en prenant $Sb = 122$, que de 1,31 donné par $Sb = 129$.

13. — Tableau VII.

Cuivre.

$$Cu = 31,78, \quad \frac{Cu}{Zn} = 0,97, \quad \frac{2\,Cu}{Zn} = 1,94.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
	1,020	1,055	0,96	
	0,332	0,345	0,96	
	0,600	0,611	0,98	Extérieurement
Acide azotique étendu.	0,174	0,178	0,97	au vase poreux, se
	0,648	0,661	0,98	trouvait de l'acide
	0,713	0,738	0,96	azotique.
	1,170	1,177	0,98	
	0,370	0,375	0,98	
Acide acétique.....	0,365	0,380	0,96	Extér. HCl.
Azotate de cuivre. ...	0,310	0,320	0,96	Dégagement
	0,253	0,262	0,96	d'hydrogène sur le
Ac. hydrofluosilicique.	0,166	0,174	0,96	platine.
Chlorure de zinc fondu.	4,209	2,171	1,94	Ext., chlorure d'argent fondu.
Sulfate d'ammoniaque	0,657	0,340	1,94	Sans vase poreux.
et ammoniaque	0,768	0,394	1,94	
Ac. chlorydrique éten-	0,414	0,225	1,84	Extér., était
du	0,254	0,146	1,73	placé AzO^5HO.
NaCl et HCl étendu...	0,670	0,339	1,98	
Dissolution sa urée de	0,520	0,265	1,96	Sans diaphragme
Cu^2Cl dans HCl. ..	0,522	0,268	1,94	
HCl et AzH^4Cl.....	0,635	0,334	1,90	
	0,307	0,157	1,95	Extér. HCl.
Dissolution de bichlo-	1,185	0,611	1,93	
rure de cuivre.. ...	0,370	0,240	1,54	
	0,760	0,555	1,35	
	0,430	0,325	1,32	
Dissolution de bichlo-	0,865	0,545	1,58	
rure de cuivre	0,845	0,580	1,45	Pas de vase poreux.
CuCl et acide chlorhy-	0,995	0,625	1,59	
drique étendu ...	0,520	0,365	1,42	
	0,585	0,405	1,44	
$KOCl^2$ et HCl étendu.	0,720	0,505	1,42	
	0,525	0,360	1,45	
HCl à 20 degrés.... .	0,650	0,435	1,47	Extér. $Az\,O^5$.
	1,005	0,690	1,45	
NaCl dissous et HCl	1,077	0,752	1,43	Extér , acide
étendu..	0,704	0,473	1,48	sulfurique étendu.
Ammoniaque..... .	0,348	0,233	1,49	Extérieurement,
	0,162	0,117	1,38	acide azotique.

Le cuivre est le métal qui, en se dissolvant, offre le plus

d'irrégularités relativement au poids du métal attaqué pour une même quantité d'électricité.

Comme il est facile de s'en convaincre par le tableau qui précède, on peut sans difficulté obtenir le cuivre directement au premier ou au second degré d'oxydation. Mais il n'en est pas de même quand on veut chlorurer ou bromurer ce métal.

Il m'a été très-difficile d'obtenir d'emblée le bichlorure ou le bibromure.

Le protochlorure Cu^2Cl se forme facilement au contact de l'acide chlorhydrique étendu, seul ou mélangé d'un chlorure alcalin.

Mais quand il est concentré, il est rare que le protochlorure se forme seul, car le protochlorure formé d'abord, étant très-soluble dans l'acide, intervient bientôt dans la réaction et détermine la formation d'une certaine quantité de bichlorure.

Il est clair que la quantité de cuivre qui se dissoudra alors en même temps qu'un équivalent de zinc dépendra de la proportion relative des deux chlorures qui se formeront dans la liqueur.

Ce rapport varie avec le degré de concentration de l'acide employé, avec l'étendue de la surface du cuivre qui plonge dans le dissolvant. La proportion de protochlorure formé augmente avec le degré de dilution de l'acide et avec l'étendue de la surface immergée. J'aurai occasion de revenir sur cette dernière particularité.

En consultant la colonne des rapports du tableau précédent, on peut remarquer que les nombres inscrits en dernier lieu oscillent autour de 1,45, qui correspond au composé Cu^3Cl^2. Dans certaines conditions de dissolutions, il aurait donc une certaine tendance à la formation de ce composé particulier que l'on peut regarder comme une combinaison de protochlorure et de bichlorure.

Ce composé se forme quand on dissout du cuivre au

moyen de chlorure, bromure, iodure de potassium, placé dans un vase poreux, à l'extérieur duquel on a mis de l'acide azotique, où plonge un cylindre de platine, les deux métaux étant réunis; si on étend d'eau la liqueur, on a un précipité de protosel, le bisel reste dans la dissolution et la colore en bleu.

Cette méthode électrochimique de préparation (1) du protobromure de cuivre, par exemple, est préférable par sa simplicité aux autres méthodes et n'exige aucune surveillance.

En remplaçant l'acide azotique par de l'acide sulfurique étendu, la proportion de protobromure formé est plus considérable, et il y a peu de bibromure.

L'acide hydrofluosilicique transforme, comme le rapport 0,96 l'indique, le cuivre immédiatement en sel de bioxyde; les réactifs accusent aussi dans ce cas un sel de bioxyde.

14. *Plomb.*

Le plomb, dissous successivement par différents réactifs, n'a rien offert de remarquable. Il n'a pas été possible de le faire passer immédiatement à un degré d'oxydation supérieur au protoxyde.

---

(1) Tous les protosels haloïdes de cuivre peuvent être préparés par cette méthode, en mettant un sel convenable et assez concentré de potassium dans le vase poreux. Quand on étend d'eau la liqueur, il se forme un précipité de protosel qui est d'autant plus abondant que la liqueur était plus concentrée et que l'action électrochimique a eu plus de durée.

15. — Tableau VIII.

Mercure.

$$Hg = 100, \quad \frac{Hg}{Zn} = 3,05, \quad \frac{2\,Hg}{Zn} = 6,10.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Cyanure de potassium.	0,375	0,123	3,05	Ext., brome dissous dans du bromure de potassium.
	1,537	0,510	3,01	
Acide azotique étendu.	5,206	0,858	6,06	Ext. $Az\,O^4HO$, sans diaphragme.
	1,422	0,235	6,05	
Azotate de cuivre.....	0,785	0,128	6,13	Acide azotique extérieurement.
Acide azotique très-étendu.	2,589	0,422	6,13	
	0,864	0,143	6,05	

L'état physique sous lequel se présente le mercure offre une certaine difficulté pour faire les pesées exactement. Le procédé que j'ai suivi consiste à suspendre à la tringle mobile du couple décrit une petite cuiller d'or renfermant le mercure sur lequel j'opère. Le mercure seul est attaqué par le dissolvant, et la différence de poids avant et après l'expérience donne celui du mercure dissous.

Quand on opère avec une cuiller de platine, le mercure, qui ne s'amalgame pas dans ces conditions avec le métal, se recouvre de sel mercuriel, qui bientôt détruit le contact du mercure et du platine; le courant cesse alors complétement.

D'après le tableau qui précède on peut, comme on voit, faire passer le mercure directement à l'état de protoxyde ou à l'état de sel au maximum.

Il est à remarquer que ce métal n'a pas été obtenu immédiatement à l'état de sel de bioxyde par oxydation.

Le cyanogène *naissant*, au contraire, donne immédiatement un bicyanure qui se dissout dans le cyanure alcalin.

L'acide hydrofluosilicique, qui fait passer le cuivre à l'état de sel de bioxyde, donne avec le mercure un hydrofluosilicate de protoxyde blanc légèrement soluble dans l'eau, brunissant par l'ammoniaque; la dissolution précipite en blanc par l'acide chlorhydrique, et en vert jaunâtre par l'iodure de potassium.

16. — Tableau IX.

Bismuth.

$$B = 214, \quad \frac{Bi}{Zn} = 6{,}53, \quad \frac{Bi}{3Zn} = 2{,}18.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Acide azotique.....	1,546	0,720	2,14	Sans diaphragme.
Eau régale étendue...	1,470	0,675	2,17	
	0,590	0,269	2,19	
Brome dissous dans le brom. de potassium	1,895	0,881	2,15	
Chlorate de potasse et HCl étendu.....	0,965	0,450	2,14	Extér. AzO^5HO.
	0,922	0,425	2,17	
Chlorure de bismuth et acide chlorhydrique.	0,815	0,375	2,17	
	0,545	0,250	2,18	Sans diaphragme.
	0,590	0,270	2,18	Extér. HCl.
Acide hydrofluosilicique.....	0,917	0,426	2,15	Extér. AzO^5HO.
	1,238	0,564	2,19	

Le bismuth n'offre aucune particularité remarquable. Il n'a été obtenu immédiatement qu'à un seul degré de combinaison, comme on peut s'en assurer par les rapports consignés ci-dessus.

L'acide hydrofluosilicique forme le composé $2SiFl^3 BiFl^3$, qui engendre 3 équivalents d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous.

17. L'argent, le palladium et l'or n'ont offert aucune particularité remarquable.

L'argent et le palladium ont donné constamment 1 équivalent d'électricité pour 1 équivalent de métal dissous. Le palladium n'est pas attaqué par le cyanogène naissant; en cela il diffère du mercure, qui lui-même ne possède cette propriété que grâce à son état liquide.

L'or produit $\frac{3}{2}$ équivalent d'électricité pour 1 équivalent dissous. Le protochlorure AuCl n'a pu être obtenu directement.

Quand on attaque l'or par l'acide chlorhydrique, en ayant soin de mettre de l'acide azotique à l'extérieur du vase poreux, le composé Au^2Cl^3 se forme constamment et facilement.

Il n'en est plus de même du platine, dont la dissolution se fait avec une lenteur telle, par ce procédé, ainsi que par l'eau régale ordinaire à froid, qu'il m'a été impossible de mesurer la quantité d'électricité produite par la dissolution d'un équivalent de ce métal.

18. — Tableau X.

Thallium.

$$Th = 202, \quad \frac{202}{32,75} = 6,16.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Acide hydrofluosilicique.....	0,749	0,121	6,19	Extérieur., était placé AzO^4HO.
Potasse en dissolution.	0,761	0,123	6,18	
	1,028	0,178	5,77	
La même étendue d'eau.	1,528	0,246	6,21	
Acide sulfurique étendu.....	0,601	0,096	6,26	
	0,739	0,120	6,15	

Le thallium s'oxyde rapidement à l'air; aussi les rapports précédents sont-ils tous trop forts, à l'exception du dernier et du troisième.

Quand on attaque le thallium par une dissolution de potasse étendue et chaude, le métal se dissout à l'état de protoxyde, comme le plomb. Quand la liqueur se refroidit, elle abandonne des cristaux jaunes de carbonate de thallium.

Si la liqueur est concentrée, il se forme autour du thallium une couche brune de peroxyde très-adhérente, et qui empêche la dissolution ultérieure du métal.

Il est donc vraisemblable que le thallium peut passer d'emblée à l'état de peroxyde, mais l'insolubilité de ce corps empêche de recueillir la totalité de l'électricité produite.

19. — Tableau XI.

Tellure.

$$Te = 64, \quad \frac{Te}{Zn} = 1,95, \quad \frac{Te}{2Zn} = 0,97.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Acide azotique étendu	0,389	0,375	1,03	
	0,342	0,344	0,99	
Ac. chlorhydrique étendu	0,843	0,444	1,89	
	0,420	0,220	1,90	Extér. AzO^4HO.
Azotate de cuivre	0,195	0,198	0,98	
Acide phosphorique sirupeux	0,021	0,022	0,95	
Dissolution de soude	0,093	0,099	0,94	Sans diaphragme.
	0,149	0,160	0,93	
Ac. azotique concentré.	0,360	0,352	1,04	
	0,125	0,120	1,03	Ext., dissolution de
	0,208	0,205	1,01	chlorure de sodium.
Bichromate de potasse et acide azotique	0,190	0,184	1,03	
	0,371	0,358	1,03	

Le tellure donne immédiatement le chlorure Te Cl, d'après les nombres inscrits à la troisième et quatrième ligne des rapports ci-dessus.

Dans quelques expériences j'ai obtenu, en oxydant ce métalloïde, des rapports voisins de 1,97, ce qui indiquerait la formation d'un oxyde Te O, analogue à l'acide hyposulfureux. Je n'avais pas assez de tellure à ma disposition pour pouvoir répéter les expériences et m'assurer de la certitude du résultat.

Le tellure, en se dissolvant dans l'acide sulfurique concentré, produit un courant, mais la dissolution est si lente, qu'il n'est guère possible de mesurer la quantité d'électricité produite dans cette circonstance.

Il est possible que dans cette dissolution il se forme de l'acide tellurhydrique et de l'oxyde de tellure TeH, TeO, qui, réagissant l'un sur l'autre, soit spontanément, soit quand on étend d'eau la liqueur, régénèrent du tellure et de l'eau 2Te et HO.

L'acide phosphorique hydraté dissout aussi le tellure, mais, dans ce cas, il se forme de l'acide tellureux.

20. — Tableau XII.

Arsenic.

$$As = 75, \quad \frac{As}{Zn} = 2,29, \quad \frac{As}{3Zn} = 0,76.$$

DISSOLVANTS.	MÉTAL dissous.	ZINC.	RAPPORT	OBSERVATIONS.
	gr	gr		
Dissolution de potasse bouillante.....	0,432 0,508	0,569 0,685	0,74 0,74	Extér., était de l'acide azotique.
Eau régale étendue....	0,240	0,280	0,87	Dégagem. gazeux autour de As.

L'arsenic n'a pu être obtenu qu'à l'état d'acide arsénieux.

L'eau régale qui n'est pas fortement étendue d'eau donne un dégagement gazeux autour de l'arsenic qui correspond à une dissolution du métalloïde sans production d'électricité.

Il en est de même de l'acide azotique.

21. Parmi les métalloïdes conducteurs, il existe encore le carbone et le silicium.

J'ai essayé de dissoudre le carbone à différents états dans un mélange d'acide de Nordhausen et d'acide azotique fumant, mais le carbone se désagrége dans ce liquide : une portion se détache sans se dissoudre, de sorte qu'il m'a été impossible d'opérer avec ce corps.

Le silicium cristallisé conduit l'électricité ; mais les cristaux que j'avais à ma disposition étaient si petits et si fragiles, que je ne puis compter sur les résultats que j'ai obtenus. Le bore cristallisé ne conduit pas du tout l'électricité.

Quand le métalloïde est combiné avec un métal, souvent le composé qui en résulte est conducteur (sulfures, séléniures, etc.). J'ai donc pu indirectement opérer sur le soufre, le sélénium, comme je l'exposerai dans la deuxième partie de ce travail.

CONCLUSIONS.

22. Par ce qui précède, je crois donc avoir vérifié :

1° Que le nombre d'équivalents électriques produits par une pile ne peut être exprimé ni par l'élément qui se porte au pôle positif de la pile (hydrogène ou métal), ni par l'élément électropositif qui se dissout et qui forme le pôle négatif; mais qu'il est égal au nombre d'équivalents électronégatifs électrolysés dans le liquide qui touche le métal négatif et qui se combine avec lui.

Dans tous les cas examinés, les réactifs ordinaires de la chimie ont donné pour le composé formé aux dépens du métal négatif, aux premiers moments de son existence, une formule dans laquelle le nombre d'équivalents électronégatifs était précisément celui des équivalents électriques produits.

2° Puisque le nombre d'équivalents électriques n'est

égal qu'au nombre d'équivalents électronégatifs du composé qui se forme en premier lieu, si ce composé subit une altération de la part du milieu ambiant, la nouvelle oxydation ou chloruration qui en résulte n'intervient plus dans la production de l'électricité, et alors on ne peut plus prendre le nombre d'équivalents électronégatifs de ce nouveau composé pour expression du nombre d'équivalents électriques produits.

Dans les piles, en général, on doit donc avoir égard à deux genres d'actions, l'une qui est spontanée et inefficace pour le courant, c'est celle du liquide sur le métal négatif ou sur le composé résultant de *l'action électrolytique.*

La deuxième est cette *action électrolytique* même, résultant de la disposition voltaïque des liquides et des métaux employés.

La première action est complétement inefficace quant à la production extérieure d'un courant électrique : le métal se dissout, les composés formés peuvent passer à des degrés supérieurs d'oxydation en pure perte (on a déjà insisté sur cette action inefficace (1), spécialement pour la dissolution du zinc.

C'est à la deuxième au contraire qu'est due uniquement la production du courant électrique : elle est plus ou moins énergique, suivant la fixité des produits qui peuvent prendre naissance à la température ordinaire par la réaction des liquides sur les métaux ou des liquides entre eux.

La plupart des physiciens admettent que les liquides *composés* ne peuvent transmettre l'électricité que si leurs éléments sont séparés. Les nombreuses expériences de MM. Matteucci et de la Rive mettent le fait presque hors de doute. L'ingénieuse hypothèse de Grotthus sur l'orientation et les décompositions simultanées des molécules

(1) M. Jamin, *Traité de Physique*, p. 72.

composées qui transmettent le courant, rend assez bien compte de la conductibilité des liquides.

Comme il est évident que dans un liquide qui transmet le courant (1), ce courant a la même énergie dans toutes les sections verticales consécutives, il faut que les particules électronégatives *orientées* d'une tranche à un instant donné se combinent toutes avec les particules électropositives *orientées* correspondantes de la tranche suivante; aucune de ces particules électronégatives ne peut servir à chlorurer ou à oxyder une particule de métal ou d'un composé susceptible de passer à un degré supérieur d'oxydation ou de chloruration placé dans le liquide intrapolaire et qui ne serait pas en contact immédiat avec le métal négatif.

Il résulte de là que tout corps simple *dissous et non combiné* avec un des éléments du liquide de la pile où il se trouve ne peut pas fournir, en attaquant pour son compte un métal ou un composé, de courant électrique pouvant s'ajouter au courant de la pile elle-même.

Si le corps simple dissous se trouve en contact avec l'un ou l'autre pôle de la pile, il pourra, en se combinant avec les éléments du liquide électrolysé ou en se substituant à l'un d'eux, faciliter la production du courant, c'est-à-dire activer l'action chimique qui le produit.

Je me propose de revenir sur ce sujet.

3° Lorsque l'on connaît le poids du métal qui s'est dissous au pôle négatif et le nombre d'équivalents d'électricité produits, il est évident que l'on peut connaître la formule du composé formé au premier moment.

C'est ce qui peut se faire, par exemple, quand on produit des sels haloïdes de cuivre : il arrive souvent que l'on obtient des mélanges de protosel et de bisel dont la proportion relative est difficile à déterminer par tout autre procédé.

---

(1) Électrolysé par conséquent.

Davy et M. Matteucci, après de nombreuses expériences, sont arrivés à ces résultats : que le fer, le charbon, le zinc, le cuivre, etc., ne dégagent pas la moindre électricité en se combinant avec l'oxygène parfaitement sec; le chlore sec n'en donne pas davantage.

La décomposition d'un composé binaire en ses deux éléments, si nul d'entre eux n'entre immédiatement en combinaison, ne doit pas être accompagnée de production d'électricité.

C'est ce que le même physicien a constaté sur le bioxyde d'argent, le peroxyde de plomb, le chlorure d'or, projetés dans un creuset de platine fortement chauffé. Ni l'élément resté dans le creuset, ni celui qui s'en échappait, ne se trouvaient électrisés.

M. Matteucci conclut de là que dans les couples voltaïques, l'effet électrique tient à ce que le métalloïde faisait partie d'une combinaison avant de s'unir avec l'un des métaux du couple.

M. Becquerel attribue à la non-conductibilité du milieu ambiant le résultat négatif de ces expériences. Les électricités produites par l'action chimique ne peuvent s'y propager comme lorsque le milieu est liquide et se recombinent sur place. Il admet que la combustion développe de l'électricité, et que le corps combustible dégage de l'électricité négative, tandis que le comburant en dégage de la positive; cependant, dans ce cas, le comburant n'est pas conducteur.

M. Pouillet, dans de nombreuses expériences, était arrivé aussi précédemment à cette conclusion, que les corps simples dégageaient en se combinant de l'électricité, positive pour les uns, négative pour les autres.

On peut remarquer toutefois que la quantité d'électricité recueillie dans toutes les expériences de ce genre est ccessivement faible et peu en rapport avec la quantité action chimique qui se produit.

25. Voici le résultat de quelques expériences que j'ai faites en prenant pour dissolvant du métal un corps conducteur, le mercure.

Les alliages sont regardés par les chimistes comme des combinaisons, par conséquent leur formation doit être accompagnée d'électricité.

Si dans un tube en U on verse du mercure, puis que dans l'une des branches on place un fil de platine en communication avec un galvanomètre, en plongeant dans la deuxième branche un cylindre de bismuth, d'étain, de zinc, etc., en relation avec l'autre fil du galvanomètre, il est impossible de constater la présence d'un courant électrique tant que l'on évite des changements de température.

Dans une autre expérience, après avoir versé du mercure dans un tube en U, mais placé dans un bain de sable, et avoir mis dans l'une des branches de l'étain, je chauffai le tout de manière à déterminer la fusion de l'étain : il n'y eut aucun courant en mettant chaque branche en communication avec le galvanomètre.

Enfin, à plusieurs reprises, je fixai à l'extrémité d'un fil de platine un fragment de sodium; en plongeant rapidement ce fragment à surfaces fraîches dans l'une des branches du tube en U, j'obtins souvent une combinaison vive accompagnée de chaleur et de lumière. Quelquefois la combinaison était immédiate, d'autres fois elle se faisait attendre.

Lors de l'immersion, il y a toujours un courant thermo-électrique provenant de ce qu'à l'air le sodium s'échauffe en s'oxydant (1).

Une fois la première impulsion donnée à l'aiguille du galvanomètre, et quand la combinaison avec le mercure

(1) Le courant ainsi obtenu est de même sens que celui qui se développe quand on chauffe cette partie du circuit; une action chimique, en considérant le sodium comme le métal *attaqué*, produirait un courant de sens contraire.

n'avait pas été immédiate, celle-ci paraissait peu impressionnée lorsque la combinaison chimique s'effectuait avec éclat. Et pourtant cette combinaison, par l'énergie avec laquelle elle se faisait, aurait dû être accompagnée de la production d'une assez grande quantité d'électricité.

L'alliage formé restait à l'extrémité du fil de platine; il était solide, à cassure cristalline, et, pour 1 équivalent de sodium, j'ai trouvé 6 et 7 équivalents de mercure combinés. Le courant thermo-électrique produit lors de l'immersion du sodium déviait l'aiguille de 30 à 40 degrés.

26. M. Becquerel a démontré qu'une dissolution chlorurée ou iodurée fournit un courant plus énergique que quand elle ne renferme pas de chlore ou d'iode, aussi bien quand le corps simple se trouve dans le compartiment du zinc, que lorsqu'il se trouve dans celui du métal positif. Les dissolutions employées par ce physicien ont été des dissolutions d'azotate de potasse ou de potasse. De là il conclut que la combinaison d'un métalloïde et d'un métal à l'état de liberté donne de l'électricité.

M. de la Rive fait observer (1), je crois, avec raison, que la présence de l'iode, du brome et du chlore peut bien augmenter l'énergie du courant, mais en rendant la réaction chimique plus vive, en se combinant, par exemple, avec l'hydrogène qui se dégage sur le platine et en rendant la décomposition de l'eau plus facile.

On ne comprend pas bien, quand les particules du liquide sont orientées et forment la chaîne continue de Grotthus entre les deux pôles, comment 1 atome de chlore libre qui se combine avec le zinc, par exemple, peut transmettre à la molécule immédiatement voisine du liquide l'électricité due à la combinaison de ce métalloïde avec le zinc, car la transmission électrique ne peut se faire qu'à la condition que cette molécule se décompose et que ses éléments ren-

(1) *Traité d'Électricité*, t. II, p 801.

trent en combinaison; or son élément électronégatif n'a rien avec quoi il puisse se combiner, puisqu'il est en rapport seulement avec la molécule de chlorure de zinc qui vient de se former.

Il n'est pas impossible qu'une molécule de chlore libre puisse se combiner avec un des éléments électropositifs séparés dans l'une des molécules liquides de la chaîne de Grotthus; mais alors ce serait aux dépens de l'élément électronégatif, auquel il se substituerait; celui-ci resterait libre dans la liqueur; dans ce cas, on n'aurait qu'un phénomène de substitution.

M. Becquerel cite encore, pour combattre l'opinion soutenue par M. Matteucci, la pile formée par la potasse et l'acide azotique, dont il est l'inventeur, dans laquelle l'union directe de la potasse et de l'acide azotique produit un courant énergique. Mais, là encore, il n'y a vraisemblablement qu'un phénomène de substitution; en effet, la potasse employée est un hydrate de potasse en dissolution HO^2K, l'acide azotique AzO^6H de l'azotate d'hydrogène.

Les molécules orientées échangent leurs éléments à cause vraisemblablement de l'affinité plus grande de AzO^6 pour K que pour H. Il doit donc y avoir transport d'hydrogène au pôle positif, et de HO^2 ou O, HO au pôle négatif. Comme conséquence, l'acide azotique au pôle positif doit s'appauvrir par l'action secondaire de l'hydrogène sur l'acide, et la potasse, dans le voisinage du pôle négatif, doit s'hydrater de plus en plus.

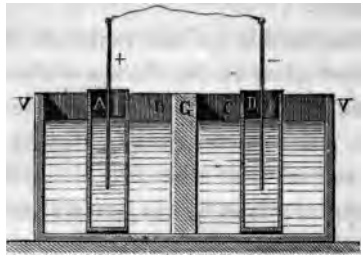
C'est ce que j'ai essayé de vérifier dans les expériences suivantes.

27. Soit un vase VV (*fig.* 2, p. 174) séparé en deux compartiments par une cloison poreuse G. Dans l'un des compartiments se trouvait de l'acide azotique à 35 degrés Baumé; température = 18 degrés.

Dans l'autre, une dissolution de potasse marquant 18 degrés; un peu de carbonate de potasse se trouvait dans cette

dissolution qui ne changeait pas sensiblement de densité par l'addition d'une petite quantité d'acide azotique.

Fig. 2.



Deux vases poreux, A et D, dans lesquels plongeaient deux lames de platine, renfermaient respectivement de l'acide azotique et de la potasse; on pouvait donc facilement observer les variations de densité éprouvées par les liquides en contact avec les lames de platine.

DEGRÉ DU LIQUIDE CONTENU			
en A.	en B.	en C.	en D.
Première série d'observations. T = 18°.			
35°	35°	18°	18°
34	34	15	17,2
32,6	33,5	15	16,5
31,5	33,5	15	16
Deuxième série d'observations.			
33,5	33,5	16,4	16,4
32,4	32,2	14,3	15,5
31,1	32,2	14,3	14,5

Comme on le voit, l'acide qui entoure le platine s'appauvrit peu à peu, ainsi que la dissolution de potasse qui entoure le pôle négatif.

Quant à l'acide et à la potasse placés en B et en C, on peut constater, à la première expérience des deux séries, une diminution brusque de densité; puis la densité des deux dissolutions ne varie plus guère : cela doit tenir à la formation d'azotate de potasse cristallisé, dans les parois de la cloison poreuse, par le mélange des deux liquides; cet azotate de potasse se forme même sans que les pôles soient réunis, par conséquent ne concourt pas à la production du courant dans ce cas.

Je crois donc pouvoir conclure, avec M. Matteucci, que les corps simples ne dégagent pas, en se combinant directement, de l'électricité, et que, pour que cet agent se manifeste, il faut qu'il y ait un phénomène de substitution.

28. D'un autre côté, j'ai dit que 2 atomes, en se combinant, devaient toujours donner la même quantité d'électricité; puisque, pour désunir 2 atomes, il sera nécessaire de leur restituer à chacun leur atmosphère électrique, et qu'il résulte de la loi de Faraday qu'un équivalent d'un corps composé exige toujours la même quantité d'électricité pour être décomposé.

Or, supposons que l'on veuille produire électrochimiquement 1 équivalent de protochlorure de cuivre Cu^2Cl.

Si je le forme en unissant 2 équivalents de cuivre libre avec 1 équivalent de chlore sortant d'une combinaison, j'obtiendrai 1 équivalent d'électricité, et, d'après la loi de M. Becquerel, on devra employer 1 équivalent d'électricité pour décomposer le protochlorure formé.

Si, au contraire, j'unis 1 équivalent de cuivre libre avec 1 équivalent de chlore sortant également d'une combinaison, j'aurai d'abord, comme précédemment, 1 équivalent d'électricité.

Si, enfin, je me sers de l'équivalent de bichlorure formé pour l'unir à un nouvel équivalent de cuivre, j'obtiendrai encore un $\frac{1}{2}$ équivalent d'électricité, car on peut obtenir le

dédoublement de Cu Cl en $\frac{1}{2}$ Cu^2Cl et $\frac{1}{2}$ Cl sous l'influence de l'électrolysation.

Ainsi, le même composé Cu^2Cl peut fournir, lors de sa formation, 1 équivalent ou 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'électricité, suivant le mode d'opérer.

Je pourrais évidemment citer d'autres exemples choisis parmi les sels des métaux qui offrent plusieurs degrés d'oxydation directe, mais celui-ci suffit.

29. Une autre conséquence de la théorie d'Ampère serait celle-ci : la dissolution d'un corps composé, alliage, sulfure, arséniure, etc., etc., ne devrait pas être accompagnée de la même quantité d'électricité que si on avait fait dissoudre chacun des éléments du composé pris à l'état de liberté, puisque, lors de sa formation, le composé avait déjà dû dégager une certaine quantité d'électricité inhérente à ses particules.

Pour vérifier s'il en était ainsi, je me suis servi de la méthode que j'ai indiquée au commencement de ce travail.

Toutefois, dans certains cas que je signalerai, quand la dissolution de l'alliage ou du sulfure était trop lente, je l'activais par l'interposition d'un couple auxiliaire. D'autres fois, je me suis contenté de réunir le couple zinc et le couple sulfure-arséniure, etc., pôle à pôle sans employer le galvanomètre, et de comparer les poids dissous pendant le même temps dans le couple zinc et le couple sulfure.

Bronze d'aluminium.

30. Le bronze d'aluminium sur lequel j'ai opéré a sensiblement pour formule Cu^4Al. On sait que lors de la formation de cet alliage, quand on ajoute l'aluminium au cuivre fondu, la chaleur de la combinaison est telle, que la masse est portée au rouge blanc.

Comme les deux métaux alliés diffèrent assez par leurs affinités respectives, il était nécessaire de trouver un liquide attaquant les deux métaux avec la même énergie.

Les liqueurs oxydantes portent leur action plus spécialement sur l'aluminium; les dissolutions plus ou moins étendues d'acide sulfurique et d'acide azotique placées dans le vase poreux du couple font apparaître le cuivre à la surface du bronze.

Les dissolutions chlorurantes réussissent mieux; ainsi, l'acide chlorhydrique à 20 degrés Baumé étendu de quatre à dix fois son volume d'eau, additionné d'un peu d'azotate de potasse, fait passer l'aluminium à l'état de chlorhydrate $Al^2Cl^3, 3HO$, et le cuivre à l'état de protochlorure Cu^2Cl; il est vrai que ce dernier corps, qui se détache en flocons blancs, est transformé ultérieurement en bichlorure (1); mais, ne faisant plus partie de la chaîne de Grotthus, cette nouvelle chloruration ne donne pas d'électricité. Voici le résultat de quelques expériences faites avec le galvanomètre différentiel :

BRONZE d'aluminium.	ZINC.	RAPPORT.
gr	gr	
0,724	0,596	1,214
0,748	0,619	1,208
1,205	0,998	1,207
0,248	0,206	1,203
1,800	1,490	1,208
Autre échantillon.		
0,590	0,482	1,222
0,655	0,535	1,222

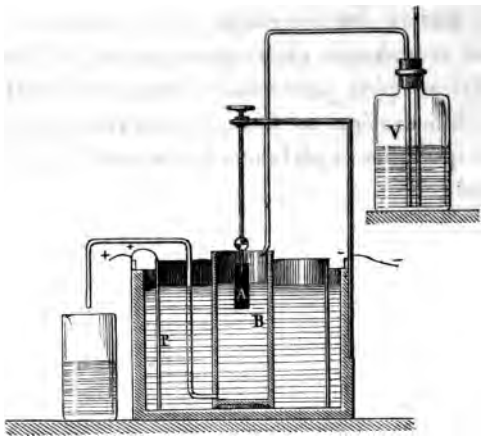
Si l'on calcule le rapport théorique des poids d'alliage et de zinc qui doivent dégager la même quantité d'électricité, en partant des formules Al^2Cl^3 et $4Cu^2Cl$, en admettant de plus que le nombre d'équivalents électriques est égal au nombre d'équivalents électronégatifs qui se combinent avec

(1) Avec dégagement gazeux.

le métal, on trouve 1,22. Les rapports précédents se rapprochent suffisamment de ce dernier pour que l'on puisse en conclure que l'état de combinaison des alliages n'influe pas sur la quantité d'électricité suscitée par leur dissolution.

Il est important que la composition du liquide qui entoure l'alliage ne change pas beaucoup et ne donne pas lieu à des actions secondaires sur lui ; aussi doit-on renouveler le liquide, ce qu'il est facile d'obtenir, comme l'indique la *fig.* 3.

Fig. 3.



A, alliage attaqué.

B, vase poreux auquel est adapté un tube de verre recourbé qui permet au liquide de s'écouler et de rester à un niveau constant.

V, vase de Mariotte qui verse goutte à goutte le dissolvant dans le vase poreux B.

P, cylindre de platine plongeant généralement dans de l'acide azotique à 35 degrés Baumé.

Il résulte de ce qui précède que connaissant le poids de l'alliage dissous et la quantité d'électricité produite « donnée par le nombre d'équivalents du zinc attaqué et fournissant la même quantité d'électricité, » on peut trouver la composition de l'alliage.

Soient x et y, les poids des métaux alliés;

p, le poids de l'alliage dissous;

p', le poids du zinc correspondant.

On a les deux relations

$$x + y = p, \tag{1}$$

$$x \times a + y \times b = cp', \tag{2}$$

a, b et c étant les quantités d'électricité fournies par $0^{gr},001$ de chaque métal.

Ces formules, appliquées aux résultats numériques précédents, donnent en centièmes :

Aluminium.		Cuivre.
10,08	1°	89,92
10,22		89,78
10,25		89,75
10,54		89,66
10,22		89,78
9,70	2°	90,02

31. Le tableau suivant renferme la quantité d'électricité fournie par la dissolution de $0^{gr},001$ de métal passant à divers degrés de combinaison.

Électricité fournie par 0^{gr},001 de métal.

MÉTAL.	N°	N°	N°	N°	N°
Mg = 12,5	"		"	"	"
Mn = 27,5	"			"	
Al = 13,75	"		"	"	"
Fe = 28	"			"	
Ni = 29,5	"			"	"
Co = 29,5	"			"	"
Zn = 32,75	"		"	"	"
Cd = 56	"		"	"	"
Sn = 59	"			"	"
Cu = 31,78			"	"	"
Pb = 103,5					
Bi = 214	"		"	"	
Hg = 100			"	"	"
Ag = 108	"		"	"	"
Pd = 53,23	"		"	"	"
Pt = 98,58	"		"	"	"
Au = 98,18	"			"	"
Sb = 122	"		"	"	

Électricité fournie par 0^{gr},001 de métalloïde.

MÉTALLOÏDE.	NO	NO^2	NO^3	NO^4
S = 16	0,062500	0,125000	0,187500	"
Se = 40	0,025000	0,050000	0,075000	"
Te = 64	0,015625	0,031250	0,046875	"
Ph = 31	0,032258	"	0,046875	0,162290
As = 75	0,013333	"	0,039999	0,066666
C = 6	0,016666	0,032222	"	"
Si = 14	0,071428	"	0,214284	"

Bronze ordinaire.

32. Le bronze sur lequel j'ai opéré avait pour composition :

Cuivre..... 87
Étain..... 13

Il n'est pas indifférent de faire passer les métaux à un degré quelconque d'oxydation.

En effet, si l'on veut appliquer les formules (1) et (2) pour trouver la composition d'un alliage, les résultats obtenus seront d'autant plus exacts que la quantité d'électricité suscitée par la dissolution de $0^{gr},001$ de chaque métal sera plus différente.

En effet, s'il arrivait que, par suite de l'égalité des équivalents ou de la formule du composé formé, 1 milligramme de chaque métal qui compose l'alliage fournît la même quantité d'électricité, les formules précédentes ne conduiraient à aucun résultat.

Dans le cas actuel, les équivalents de l'étain et du cuivre étant 59 et 31,78 , il y a avantage à obtenir le cuivre à l'état de bioxyde.

DISSOLVANTS.	BRONZE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique étendu	0,405	0,391	1,035
de 3 volumes d'eau.	0,336	0,337	1,026
Ac. hydrofluosilicique.	0,584	0,561	1,040

La formule

$$x = \frac{0,031466p - 0,030534p'}{0,014517},$$

dans laquelle

x = le poids de l'étain,
p = le poids de l'alliage,
p' = le poids du zinc,

conduit à la composition suivante :

Cuivre.....	86,79
Étain.....	13,21

On admet que la quantité d'électricité dégagée est la

même pour les métaux alliés que si ces métaux étaient séparés.

Dans ces expériences, j'ai opéré sans galvanomètre, et les deux couples, zinc et alliage, étaient réunis par leurs pôles contraires.

Métal des cloches (1).

DISSOLVANTS.	BRONZE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique étendu ..	0,323	0,301	1,076
	0,170	0,158	1,075
Acide hydrofluosilicique	0,306	0,284	1,077

La formule précédente donne pour composition de cet alliage :

	Cuivre.	Étain.
	77,76	22,5
	78,40	21,6
Moyenne....	78,08	21,92

Laiton.

33. Les équivalents du zinc et du cuivre sont très-voisins; par conséquent le cuivre devra entrer en combinaison à l'état de protoxyde ou de sel au minimum.

Le liquide employé pour le bronze d'aluminium (2) donne les résultats suivants :

(1) La composition de cet alliage était :

Cu.....	78
Sn.....	22

(2) C'est-à-dire un mélange d'acide chlorhydrique étendu et d'azotate de potasse.

	LAITON.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
1°	0,946	0,837	1,130
2°	1,100	0,978	1,124
3°	0,948	0,804	1,178

résultats qui ne sont pas comparables entre eux. Le couple laiton était opposé au couple zinc sans galvanomètre.

J'ai recherché la cause de cette différence dans les rapports trouvés. Elle est due à la grandeur variable de la surface de l'alliage immergée, ainsi que l'indiquent les expériences suivantes :

SURFACE IMMERGÉE.	LAITON.	ZINC.	RAPPORT.
mq	gr	gr	
180	0,710	0,536	1,324
186	0,506	0,378	1,330
30	0,701	0,630	1,112
28	0,802	0,734	1,092

La proportion de protochlorure et de bichlorure formée varie avec la surface immergée, la quantité de ce dernier croît quand la surface diminue.

Les formules des composés formés dans ces deux cas, en partant de l'électricité fournie et du poids de l'alliage dissous, sont sensiblement :

$$Cu^4 Cl^3 \quad \text{ou} \quad 2(Cu^2 Cl)\,Cu\,Cl,$$
$$Cu^4 Cl^4 \quad \text{ou} \quad (Cu^2 Cl)\,3\,Cu\,Cl.$$

Comme on ne peut pas s'astreindre à plonger constamment l'alliage de manière à avoir toujours la même surface immergée, j'ai cherché un autre dissolvant ne présentant

pas l'inconvénient qu'offrent ceux qui produisent des chlorures, bromures, etc., de cuivre.

Dans l'intérieur du diaphragme poreux, je place une dissolution de sulfate d'ammoniaque à laquelle j'ai ajouté de l'ammoniaque, et à l'extérieur de l'acide azotique à 35 degrés pour activer la solution.

Le cuivre passe uniquement à l'état de protoxyde qui se dissout dans l'alcali, et cela indépendamment, pour des limites assez larges, de l'étendue de la surface immergée. Le liquide bleuit bien; cette coloration est due en partie à l'oxygène de l'air, en partie à de l'acide azotique qui passe peu à peu au travers du vase poreux; mais ces actions secondaires, qui n'ont rien de commun avec l'action chimique due à l'électrolyse, la seule efficace, n'apportent aucun trouble dans la quantité d'électricité produite.

DISSOLVANT.	LAITON.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Sulfate d'ammoniaque	1,080	0,748	1,44
et ammoniaque.....	0,403	0,280	1,439

La formule

$$x = \frac{(p - p')0{,}30534}{0{,}014801},$$

dans laquelle

x = le poids du cuivre,
p' = le poids du zinc,
p = le poids de l'alliage,

donne, en centièmes :

Cuivre.	Zinc.
62,8	37,2
62,9	37,1

Le laiton analysé était un fragment d'un petit mètre [illegible]lé.

Monnaies d'argent.

34. Les dissolvants que j'ai employés sont l'acide azotique au $\frac{1}{10}$ ou au $\frac{1}{5}$ et l'acide hydrofluosilicique. Le liquide était renouvelé, et extérieurement au vase poreux se trouvait de l'acide azotique.

DISSOLVANTS.	ALLIAGE A $\frac{900}{1000}$.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique à $\frac{1}{10}$....	1,450	0,545	2,659 (1)
	0,741	0,278	2,665 (2)
Acide hydrofluosilicique.....	0,900	0,339	2,654 (3)
	0,590	0,222	2,657 (4)
	0,585	0,220	2,659 (5)

La formule

$$x = \frac{p'.0,030534 - p.0,009259}{0,022207},$$

dans laquelle

x = le poids du cuivre de l'alliage,
p' = le poids du zinc,
p = le poids de l'alliage,

donne pour le titre

(1) 0,900 argent. (4) 0,899 argent.
(2) 0,901 » (5) 0,900 »
(3) 0,898 »

DISSOLVANT.	ALLIAGE A $\frac{835}{1000}$.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique au $\frac{1}{5}$...	2,233	0,945	2,362
	0,674	0,286	2,356
	0,998	0,423	2,359
	0,728	0,309	2,356

Les titres, calculés d'après la formule précédente, sont :

(1)	0,834	(3)	0,833
(2)	0,832	(4)	0,832

Arséniure d'argent.

35. L'arséniure d'argent sur lequel j'ai opéré avait pour composition

Ag.....	79,4
As.....	20,5

déduite de deux expériences qui avaient fourni les résultats suivants :

Ag.	As.
79,1	20,9
79,8	20,2

Cet arséniure avait été préparé en chauffant jusqu'au rouge à trois reprises de l'argent avec un excès d'arsenic.

L'arséniure a été attaqué par l'acide azotique étendu, avec emploi du galvanomètre différentiel.

ARSÉNIURE D'ARGENT	ZINC.	RAPPORT.	
gr	gr		
1,050	0,546	1,92	(1)
1,397	0,695	2,01	(2)
0,672	0,335	2,00	(3)
0,899	0,450	2,00	(4)
1,427	0,713	2,00	(5)

La formule

$$x = \frac{p.0{,}04 - p'.0{,}030534}{0{,}030741},$$

dans laquelle x représente le poids de l'argent, p celui de l'alliage et p' celui du zinc, donne

(1)	(2)(3)(4)(5)
Ag 78,4	Ag = 80
As 21,5	As = 20

Arséniosulfure de cobalt

$CoAsCoS^2$ (de Dunaberg).

36. Comme cet arséniosulfure est très-lentement attaqué par l'acide azotique étendu, l'action chimique a été activée par un petit élément auxiliaire : j'ai opéré sur des cristaux parfaitement déterminés et isolés.

DISSOLVANT.	ARSÉNIOSULFURE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique étendu de 2 volumes d'eau..	0,150	0,330	0,45
	0,165	0,378	0,43
	0,447	0,980	0,45
	0,859	1,862	0,46
	0,212	0,442	0,45

Dans cette action chimique il se forme de l'azotate de protoxyde de cobalt, de l'acide sulfurique et de l'acide arsénieux $2Co$, AsO^3, $2SO^3$; 11 équivalents d'oxygène se fixent sur le composé. En cherchant le rapport théorique qui doit alors exister entre le poids de l'arséniosulfure et le zinc pour une même quantité d'électricité produite, en admettant que les différents corps unis dégagent de l'électricité comme s'ils étaient seuls, on trouve

$$\frac{CoAsCoS^2}{Zn} = \frac{166}{32,75} = 5,068.$$

Ce dernier rapport, divisé par 11, donne 0,454, nombre qui se rapproche tellement de ceux inscrits plus haut, qu'on ne peut douter de l'exactitude de l'hypothèse.

Pyrite de fer

FeS^2.

37. La dissolution de la pyrite est très-lente dans l'acide

azotique; aussi l'action chimique a-t-elle besoin d'être stimulée par la présence d'un élément auxiliaire. Les résultats obtenus varient avec le degré de concentration de l'acide, comme on peut le remarquer dans le tableau suivant :

DISSOLVANTS.	PYRITE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique à 40 degrés	0,157	0,494	0,31
	0,119	0,389	0,30
Acide azotique étendu de $\frac{1}{3}$ volume d'eau...	0,148	0,485	0,30
	0,122	0,442	0,27
Id., étendu de 3 v. d'eau.	0,129	0,447	0,28
Azotate de potasse légèrement acidulé.	0,126	0,468	0,26
	0,163	0,606	0,26

Si l'on se sert comme dissolvant d'acide azotique fumant, le rapport s'élève à 0,45-0,48.

Il n'est pas indifférent d'attaquer un cristal cubique de pyrite par une de ses faces quelconques; l'action chimique paraît plus vive sur certaines d'entre elles, et par conséquent le courant électrique plus énergique.

Il serait curieux d'étudier si la force électromotrice varie dans le même rapport, et si dans un alliage, par exemple, elle est en rapport déterminé avec la proportion des métaux combinés, ce qui est probable si le dissolvant attaque les deux métaux avec la même énergie.

Dans les expériences précédentes, le fer a été trouvé dans les premiers moments à l'état de protoxyde.

Il s'est formé en outre de l'acide sulfurique par l'oxydation du soufre. Le rapport calculé d'après ces données est

$$\frac{FeS^2}{Zn \times 7} = 0,26,$$

dont les nombres précédents se rapprochent d'une manière assez satisfaisante.

Mispikel

$FeAS, FeS^2$.

38. Le liquide qui a été choisi pour dissoudre le mispikel est l'acide chlorhydrique à 20 degrés Baumé; extérieurement au vase poreux était de l'acide azotique.

MISPIKEL.	ZINC.	RAPPORT.
gr	gr	
0,281	0,547	0,51
0,485	0,950	0,48
0,181	0,465	0,46

Ces rapports indiquent la formation de chlorure de fer $2FeCl$, AsO^3 et $2SO^3$. Le rapport théorique calculé d'après ces formules est

$$\frac{FeAsFeS^2}{11Zn} = 0,45.$$

On a trouvé dans la liqueur de l'acide sulfurique et un sel de protoxyde de fer. L'oxydation du soufre S^2 est un fait à remarquer, car dans les exemples suivants il n'en est plus ainsi; il se forme un peu de chlorure de soufre.

Chalkopyrite

Cu S, Fe S.

39. Traité par l'acide azotique concentré ou étendu, le chalkopyrite se dissout en abandonnant son soufre qui ne s'oxyde pas, de sorte que l'électricité fournie provient de l'oxydation du cuivre et du fer; par un fait bizarre, le fer semble passer immédiatement au maximum d'oxydation, comme l'indiquent les rapports suivants :

DISSOLVANTS.	CHALKOPYRITE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique à 40 degrés Baumé.....	0,148	0,128	1,15
	0,223	0,206	1,08
Acide chlorhydrique à 20 degrés Baumé...	0,320	0,370	0,86
	0,404	0,422	0,96

Le rapport théorique calculé, en admettant que le fer passe au maximum, est 1,12.

Dans le cas d'acide chlorhydrique, le soufre semble passer en grande partie à l'état de chlorure S^2Cl.

En partant des composés Cu Cl, Fe Cl et S^2Cl, on aurait pour rapport théorique 0,93.

L'insolubilité du soufre dans les dissolvants explique la divergence des rapports trouvés précédemment.

Galène.

40. Attaquée par de l'acide azotique étendu, la galène a fourni de l'azotate de plomb et un dépôt de soufre qui est resté inattaqué. Dans l'acide concentré, mais froid, le même phénomène s'est présenté.

DISSOLVANTS.	GALÈNE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique étendu de 4 volumes d'eau..	3,001	0,827	3,62
	2,995	0,792	3,77
Azotate de bioxyde de mercure.....	2,520	0,661	3,81
	2,110	0,569	3,70
	0,769	0,209	3,68

Le rapport théorique $\frac{PbS}{Zn} = 3,64$.

La concordance des rapports précédents laisse à désirer : cela provient de la difficulté d'enlever convenablement la couche de soufre qui reste adhérente au fragment de galène.

Les sulfures d'argent, d'étain, d'antimoine ne conduisant pas, n'ont pu être examinés. Le sulfure de bismuth donne, à cause de sa porosité, des résultats peu satisfaisants.

Tellurure de bismuth

Bi^3Te.

DISSOLVANTS.	TELLURURE.	ZINC.	RAPPORT.
	gr	gr	
Acide azotique étendu de 1 volume d'eau..	0,569 0,755	0,290 0,375	1,96 1,98
Acide chlorhydrique...	0,693	0,297	2,29

Rapport théorique, $\frac{Bi^3Te}{11Zn} = 1,94$.

41. En admettant qu'il se forme un composé de la formule $3BiO^3$, TeO^2 et qu'il n'y ait que l'oxygène fixé par le métal et le tellure qui produise de l'électricité.

Dans la troisième expérience, le tellure ne s'est pas dissous; le bismuth seul a été attaqué et est resté recouvert d'une couche noire pulvérulente de tellure.

42. Des expériences qui précèdent, il semble résulter que le soufre, quand il est à l'état de bisulfure, est plus facilement oxydé que lorsqu'il n'entre dans le composé qu'à l'état de monosulfure. En effet, quand on dissout

$$Co\,As\,Co\,S^2, \quad Fe\,S^2, \quad Fe\,As\,Fe\,S^2,$$

le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, tandis que les composés $Pb\,S$, $Fe\,S\,Cu\,S$, Fe^7S^8 se sont entourés d'un dépôt de ce métalloïde.

En résumé, les expériences précédentes prouvent :

1° Que les alliages, en se dissolvant, mettent en jeu la même quantité d'électricité que les métaux qui les forment, lorsque ces derniers se dissolvent sans avoir été combinés préalablement;

2° Que les arséniures, sulfures, etc., quand leurs éléments s'oxydent ou se chlorurent, fournissent des quantités d'électricité qui sont toujours en rapport avec la formule des composés qui se forment par l'électrolysation du liquide qui les attaque.

Comme conséquence de ces deux lois, ressort une méthode d'analyse applicable à un grand nombre d'alliages binaires et à quelques alliages ternaires, pourvu que l'on puisse faire entrer l'un des métaux qui les composent à deux états différents d'oxydation ou de chloruration.

Cette méthode d'analyse, quoique moins précise que quelques-unes de celles qui sont employées en chimie, peut rendre, je crois, quelques services (comme méthode d'approximation), par sa rapidité d'exécution et par le peu de soins minutieux qu'elle exige. En outre, après l'avoir employée, on a encore à l'état de dissolution les différents éléments de l'alliage, et rien n'empêche d'opérer sur cette dissolution comme à l'ordinaire, et cela d'autant plus facilement que l'on obtient par cette méthode, à froid, la dissolution électrochimique d'un certain nombre d'alliages qui sont difficilement attaqués, et quelquefois pas du tout, par les réactifs usuels, acide sulfurique, chlorhydrique, etc., etc.

L'opération se réduit à opposer par leurs pôles de nom contraire le couple zinc et le couple alliage et à faire quatre pesées.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Par des expériences nombreuses et variées, j'ai vérifié de M. Becquerel, qui est l'extension de celle de Fa-

raday, lorsque le liquide électrolysé est le liquide du couple.

Par suite, je suis arrivé à prouver que le nombre d'équivalents électriques produits dans une pile a pour expression vraie et unique le nombre d'équivalents (1) électronégatifs électrolysés dans le liquide intrapolaire et qui se combinent avec le métal négatif.

J'ai fait voir que les exceptions pour le fer, l'étain, etc., ne sont qu'apparentes;

De plus, que la loi était encore vraie quand le métal ou le métalloïde attaqué est déjà en combinaison.

J'ai déduit de là une méthode d'analyse applicable à un assez grand nombre d'alliages binaires, à quelques sulfures, arséniures, etc., etc.

---

(1) L'élément électronégatif n'est pas nécessairement un corps simple O, Cl, etc., et il peut être un groupe d'atomes SO^4, AzO^6, faisant les fonctions de corps simple.

par unité de largeur; on pourrait ainsi obtenir un travail sans dépense, ce qui est contraire au principe de l'équivalence. En assujettissant deux plans analogues à tourner autour d'un même axe vertical, on réaliserait une machine symétrique à mouvement de rotation perpétuel. Mais si, conservant nos notations précédentes, nous calculons les forces contractiles, nous trouvons en A une force F contraire à ce mouvement et en D une force F sin i favorable, ce qui donne pour résultante

$$F(1 - \sin i). \tag{484}$$

D'ailleurs l'équation de la surface capillaire donne

$$\overline{AB}^2 = \frac{2F(1 - \sin i)}{13,596} \tag{485}$$

et l'on voit que les forces contraires (483) et (484) produisent l'équilibre horizontal dont l'existence pouvait être affirmée *a priori*.

A propos des attractions et répulsions apparentes, sujet qui sera traité en détail plus tard, ainsi que la tendance d'un plan unique à la rotation, Laplace fait (p. 513) la remarque suivante :

« Quoique les deux plans n'agissent l'un sur l'autre que par l'action capillaire d'un fluide intermédiaire, cependant cette action réciproque est telle, que l'action est égale à la réaction. »

Le principe de l'égalité de l'action et de la réaction est un cas particulier de celui de l'équivalence, et il n'y a pas plus lieu d'être surpris de ce qu'il s'applique aux faits composés que de ce qu'il s'applique aux faits irréductibles comme l'attraction mutuelle de deux astres. Il est toujours facile de concevoir une machine dans laquelle figureraient les deux plans; le premier serait d'abord fixé, et l'autre, se rapprochant, produirait du travail; ensuite, fixant le second, on rétablirait la distance par un mouvement du premier; par là on devrait perdre exactement le travail

gagné d'abord, puisqu'une perte finale serait contraire au principe de l'équivalence aussi bien qu'un excédant : ceci est général. Les attractions ou répulsions apparentes ou réelles qu'on observe dans la nature doivent donc toujours se montrer égales, à moins qu'il n'existe d'un côté une transformation manquant de l'autre, comme il arriverait dans le cas actuel si les frottements contre le liquide étaient inégaux. On peut encore imaginer que les deux corps sont liés avec une roue horizontale, de telle sorte que la ligne qui les joint se trouve perpendiculaire à un rayon; si l'action n'égalait point la réaction, on obtiendrait du travail sans dépense, ce qui est contraire au premier principe.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LES FORCES DE RÉUNION.

230. Lorsqu'on opère, suivant une section plane, la séparation d'une masse liquide en deux parties, on dépense par $\frac{1}{2}$ millimètre carré un travail $f\Delta^2$, dont j'ai défini précédemment la valeur en supposant que les deux couches superficielles ayant 1 millimètre carré pour surface totale ne se dilatent point pendant la séparation, ou plutôt en regardant comme *négligeables* les effets de leur dilatation. En réalité, les deux tranches infiniment petites les plus voisines de la surface passent, dans l'eau par exemple, de la pression de 7000 atmosphères à la pression de 1 atmosphère; les autres tranches se dilatent aussi, quoique de moins en moins, à mesure qu'elles s'éloignent de la surface, jusqu'à la distance ε où aucun changement n'a lieu. Il se produit :

1° Une dilatation totale ε' à température sensiblement constante;

2° Un travail interne correspondant i, par suite de l'écartement des molécules;

3° Un travail externe e.

Ce dernier travail facilite la séparation qui, à cause de

cela, exige un travail effectif F, moindre que $f\Delta^2$, et la relation (381) ainsi corrigée devient

$$F = f\Delta^2 - e. \tag{486}$$

Au moyen de la théorie mécanique de la chaleur, cherchons les relations qui lient ensemble ces diverses quantités et supposons qu'on augmente d'abord de 1 millimètre carré à température constante t_2 la surface totale s d'une masse liquide donnée, ayant pour poids 1 milligramme; le volant de la machine thermique parfaite, employée à produire cet effet, perdra une force vive correspondant à F_2. En appelant t_1 la température du réservoir de chaleur de la machine, le volant devra en outre fournir, pour empêcher le refroidissement, une chaleur équivalente à $i_2 + e_2$, et la dépense totale sera

$$F_2 + (i_2 + e_2)\frac{t_2 - t_1}{274 + t_2}. \tag{487}$$

En même temps le réservoir à t_1 aura perdu la chaleur simplement transportée et qui équivaut à

$$(i_2 + e_2)\frac{274 + t_1}{274 + t_2}. \tag{488}$$

Refroidissons maintenant de t_2 à t_1 et emmagasinons la chaleur distribuée dans cet espace. Sa valeur serait

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{E}\, c'\, dt,$$

si la couche ε, qui se dilate plus qu'en pleine matière, n'avait, à cause de cela, une capacité plus grande; soit $\frac{\chi}{\mathrm{E}}$ la quantité à ajouter pour une variation de 1 degré dans un volume $1 \times 1 \times \varepsilon$; la chaleur emmagasinée a pour valeur exacte en kilogrammètres

$$\int_{t_1}^{t_2} \mathrm{E}\, c'\, dt + \int_{t_1}^{t_2} (s + 1)\,\chi\, dt. \tag{489}$$

Opérons actuellement une diminution de surface de 1 mil-

limètre carré à la température constante t_1, le volant gagnera

(490) $$F_1$$

et le réservoir à t_1 recevra une quantité de chaleur équivalente à

(491) $$i_1 + e_1.$$

Cela fait, réchauffons de t_1 à t_2 au moyen de la chaleur emmagasinée et donnons à la machine la quantité $\int_{t_1}^{t_2} \chi\, dt$, devenue disponible par suite de la diminution de surface. L'emploi de cette quantité de chaleur fera gagner au volant

(492) $$\int_{t_1}^{t_2} \frac{t - t_1}{274 + t} \chi\, dt,$$

et au réservoir

(493) $$\int_{t_1}^{t_2} \frac{274 + t_1}{274 + t} \chi\, dt.$$

Le retour aux circonstances primitives est complet, il n'y a pas eu de chute ni de chaleur déplacée finalement dans la masse liquide; il résulte du principe de l'égalité de rendement que le volant ne peut avoir rien perdu ni gagné non plus que le réservoir à t_1, c'est-à-dire qu'on a les deux équations

(494) $$\int_{t_1}^{t_2} \frac{t - t_1}{274 + t} \chi\, dt = F_2 - F_1 + (i_2 + e_2) \frac{t_2 - t_1}{274 + t_2},$$

(495) $$\int_{t_1}^{t_2} \frac{274 + t_1}{274 + t} \chi\, dt = i_2 - i_1 + e_2 - e_1 - \frac{t_2 - t_1}{274 + t_2} (i_2 + e_2)$$
$$= \frac{274 + t_1}{274 + t_2} (i_2 + e_2) - (i_1 + e_1).$$

Cette dernière égalité peut être mise sous la forme

(496) $$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\chi\, dt}{274 + t} = \frac{i_2 + e_2}{274 + t_2} - \frac{i_1 + e_1}{274 + t_1}.$$

En ajoutant (494) et (495) on trouve

$$\int_{t_1}^{t_2} \chi\, dt = F_2 - F_1 + i_2 - i_1 + e_2 - e_1. \tag{497}$$

Si on différentie par rapport à t_1 ou t_2, il vient

$$\chi = \frac{dF}{dt} + \frac{di}{dt} + \frac{de}{dt}. \tag{498}$$

On a aussi, en différentiant (496), puis multipliant par $274 + t$,

$$\chi = \frac{di}{dt} + \frac{de}{dt} - \frac{i+e}{274+t}. \tag{499}$$

(498) et (499) combinées donnent

$$i + e = -(274 + t)\frac{dF}{dt}; \tag{500}$$

puis on tire de (498) et (500)

$$\chi = -(274 + t)\frac{d^2F}{dt^2}. \tag{501}$$

De là deux théorèmes relatifs à la matière contenue avant la dilatation dans un parallélipipède rectangle ayant pour base 1 millimètre carré à la surface à naître et pour hauteur ε :

La somme du travail interne et du travail externe exécutés pendant la séparation égale *le produit du binôme de dilatation* $274 + t$ *pris négativement et de la dérivée de la force de réunion par rapport à la température.*

L'excès de la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 *degré la température après la séparation sur celle qui est nécessaire pour produire le même effet avant la séparation* égale *le produit du binôme de dilatation pris négativement et de la dérivée seconde de la force de réunion par rapport à la température.*

Des équations (486), (499) et (501), on tire sans peine, en négligeant les quantités très-petites.

$$\frac{de}{dt} = \frac{dF}{dt} + 2F\alpha', \tag{502}$$

$$\frac{di}{dt} = 2F\alpha' - (274 + t)\frac{d^2F}{dt^2}, \tag{503}$$

et l'on peut calculer la variation du travail interne et celle du travail externe pour un changement de température de 1 degré lorsque l'expérience a fait connaître la valeur de F en fonction de t.

231. Dans une première approximation, on peut supposer que le travail interne dépend du volume seul, et il devient possible de le calculer au moyen des données physiques connues et de la dilatation. Il faut donner à 1 milligramme une chaleur équivalente au travail $1000\,E\,c'$ pour élever de 1 degré sa température à pression constante. Le travail externe $\frac{P\alpha'}{\Delta}$ est *dans ce cas* négligeable, et, si on retranche le produit de $1000\,E$ par la chaleur spécifique vraie, il reste $1000\,E\,(c'-c)$ pour le travail interne correspondant à la dilatation $\frac{\alpha'}{\Delta}$; la valeur complète est

$$1000\,E\,(c'-c)-\frac{P\alpha'}{\Delta}.$$

Les valeurs de c', c, α' pouvant être ici supposées constantes, le travail interne est proportionnel à la dilatation et indépendant, pourvu que la dilatation totale reste la même, de la quantité de matière et du changement de température. Il en résulte qu'on a

$$i=\frac{1000\,E\,(c'-c)\,\Delta}{\alpha'}\varepsilon'. \tag{504}$$

D'ailleurs, dans la production du travail e, le chemin parcouru est ε' et la force varie de la pression due à 1 atmosphère à la valeur complète de l'attraction au contact; soit A_1 sa valeur moyenne, c'est-à-dire celle qui donnerait, étant supposée uniforme, le même travail total; on a

$$e=A_1\varepsilon'. \tag{505}$$

Une simple division donne ensuite

$$\frac{i}{e}=\frac{1000\,E\,(c'-c)\,\Delta}{A_1\alpha'}. \tag{506}$$

Ces expressions de i et de e étant mises dans l'équation (501), il vient

$$(507) \qquad \varepsilon' = \frac{-(274+t)\frac{dF}{dt}}{\frac{1000\,E(c'-c)\Delta}{\alpha'} - A_1}.$$

Dans cette dernière relation, on peut sans grande erreur négliger A_1, et les applications numériques deviennent faciles pour les liquides qui ont été soumis aux expériences convenables. On peut aussi remplacer A_1 par la moitié de l'attraction au contact afin de diminuer encore l'erreur.

La valeur de ε' peut s'obtenir d'une autre manière. Soit $f(x)$ l'attraction par millimètre carré lorsque les deux parties d'une masse liquide sont terminées par des faces planes, parallèles et distantes de la quantité $x < \varepsilon$; on a pour l'attraction au contact complète $A = f(0)$ et (309)

$$\int_0^{\varepsilon} f(x)\,dx = 2F.$$

Lorsque la couche ε, située d'abord en pleine matière, vient à la surface, une tranche dx à la distance x de cette surface, en négligeant la pression atmosphérique, supporte la pression $A - f(x)$ au lieu de la pression A; de sorte que sa dilatation a lieu par suite d'une dépression $f(x)$ correspondant à $\frac{f(x)}{P}$ atmosphères. En nommant β le coefficient de compressibilité moyen, on a donc pour valeur de la dilatation élémentaire $\frac{\beta}{P} f(x)\,dx$ et pour la somme des quantités analogues

$$(508) \qquad \varepsilon' = \frac{\beta}{P}\int_0^{\varepsilon} f(x)\,dx = \frac{2\beta F}{P}.$$

En supprimant A_1 dans l'équation précédente et la combinant avec celle-ci, on obtient la valeur du coefficient

moyen de compressibilité

$$(509)\quad \beta = -\frac{P}{2000\,E}\cdot\frac{(274+t)\frac{dF}{dt}}{(c'-c)\,F\,\Delta}\alpha',\quad \log\frac{P}{2000\,E} = \bar{2},07670.$$

Application à l'eau. — Je ne connais pas de mesures des forces de réunion aux diverses températures pour un liquide autre que l'eau; je prendrai donc ce corps pour exemple, quoiqu'il offre l'inconvénient d'avoir un coefficient de dilatation irrégulier et de donner lieu à un travail interne qui ne dépend point du volume seul. Voici le tableau d'une partie des ascensions observées dans un tube à diverses températures par M. Wolf dans des expériences très-soignées.

t	h observé.	Δ	$F=\frac{r\Delta h}{2}$	F calculé par la formule (510).	DIFFÉRENCES.
5°,73	100,729	0,999977	7,5545	7,5534	0,0011
10,601	99,816	0,999676	7,4838	7,4838	0
20,38	97,964	0,998134	7,3336	7,3392	0,0056
32,39	95,875	0,994964	7,1544	7,1521	0,0023
39,376	94,540	0,992699	7,0387	7,0386	0,0001
51,486	92,275	0,987442	6,8337	6,8337	0
61,83	90,350	0,982325	6,6565	6,6504	0,0061
82,27	86,085	0,970474	6,2659	6,2659	0
100,00	"	"	"	5,9083	"

La formule empirique

$$(510)\quad F = 7,6330 - 0,013697\,t - 0,0000035496\,t^2$$

représente très-bien les résultats; elle donne

$$(511)\quad \frac{dF}{dt} = -0,013697 - 0,000071\,t,$$

$$(512)\quad \frac{d^2F}{dt^2} = -0,000071.$$

Ces valeurs portées dans les équations (500) et (501)

conduisent, en adoptant la température 100 degrés pour toutes les applications, à

$$(513) \qquad i + e = 7,7875,$$

$$(514) \qquad \chi = 0,0266.$$

Ce dernier résultat exprime, d'après sa définition, le travail correspondant à la quantité de chaleur qu'il faut ajouter pour élever de 1 degré la température du volume $1 \times 1 \times \varepsilon$ à celle $100\,E\,c'\varepsilon$ qui est primitivement nécessaire lorsqu'au lieu d'être situé en pleine matière il est à la surface. *Dans la couche* ε *à la surface, la chaleur spécifique de l'eau est donc* augmentée de $\frac{1}{50}$ environ. Mais cette conséquence suppose ε égal à $\frac{1}{300000}$ de millimètre, et jusqu'à présent cette quantité est mal connue et l'on peut seulement affirmer que ce chiffre provisoire ne peut être ni 30 fois trop grand ni 30 fois trop faible, puisque ε est compris entre la limite supérieure de M. Plateau et ma limite inférieure.

Les équations (502) et (503) montrent que les travaux interne et externe i et e produits pendant la dilatation qui résulte du passage du volume $1 \times 1 \times \varepsilon$ de l'intérieur à la surface sont, le premier plus grand, le second moindre quand la température est plus élevée et que leurs variations pour une différence de 1 degré sont 0,03683 et — 0,0105.

La dilatation totale de ce volume ε, quand il cesse d'être en pleine matière et passe à la surface, est fournie par l'équation (507) dans laquelle il faut faire $\Delta = 0,958634$; $\alpha' = 0,00087$; $A_1 = 35.000.000$ et $c' - c = 0,592$; on trouve

$$(515) \qquad \varepsilon' = 0,000000025.$$

Mais la valeur de $c' - c$ est certainement trop forte pour l'eau; car une partie de cette différence des deux capacités est due, comme je l'ai fait remarquer précédemment, à un travail chimique qu'un changement de température produit en plus grande abondance que le changement de pres-

sion correspondant à une dilatation égale. Il y a donc lieu à considérer cette valeur de ε' comme trop faible.

L'équation (508), lorsqu'on y porte $\beta = 0{,}000041$, $F = 5{,}9083$, donne un valeur presque double

(516) $$\varepsilon' = 0{,}00000047,$$

sur laquelle plane aussi une incertitude venant de ce que la valeur β trouvée par expériences est relative à des pressions avoisinant 7000 atmosphères, et peut différer notablement de la valeur moyenne employée dans la formule. Il est certain, cependant, que ε' est dès à présent beaucoup mieux connu que ε. Si nous adoptons provisoirement $0{,}00000005$, et par conséquent, au lieu de $0{,}592$ pour $c' - c$, un nombre moitié moindre, les équations (503), (506) et (513) donnent

(517) $$i = 7{,}06, \quad e = 0{,}73, \quad \frac{i}{e} = 9{,}7.$$

La détermination, quoique encore très-imparfaite, des quantités dont les valeurs précèdent, me paraît bien propre à montrer les ressources que l'on peut tirer de la théorie mécanique de la chaleur pour l'étude de sujets qui, sans elle, seraient véritablement inabordables.

232. Quand on veut seulement prouver l'influence de la température sans en chercher la mesure, on peut chauffer dans une étuve des tubes recourbés présentant une branche verticale de grand diamètre qui communique avec une branche capillaire inclinée au dixième; les différences de niveau pour l'eau, le mercure et divers autres liquides, diminuent, et la marche de la surface étant décuplée devient très-appréciable.

On peut encore mettre du mercure, par exemple, dans un cylindre de tôle de fer à fond horizontal percé de trous d'égal diamètre et bien mouillé d'air. L'écoulement commence lorsque la chaleur h du liquide satisfait à l'inéquation

(518) $$h > \frac{4F}{2r\Delta};$$

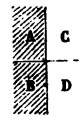
ce qui donne $h = 14{,}4$ pour $2r = 1$. Si la hauteur est un peu moindre, rien ne passe; mais il suffit de chauffer pour obtenir une pluie de mercure. La chaleur diminue la force de réunion F, et par conséquent la valeur de h. Cette expérience peut conduire à une détermination approchée de F en mesurant h au moyen d'une pesée et $2r$ à l'aide du micromètre ou du cathétomètre.

La même expérience peut être faite en remplaçant le fond par une espèce de gril formé de fils parallèles; dans ce cas, pour une distance de 1 millimètre, la hauteur qui produit l'écoulement est moitié moindre.

233. Dans l'étude de la capillarité, on n'a pas toujours à considérer des masses liquides ayant toutes leurs parties à la même température; de là peuvent résulter divers phénomènes dont nous allons examiner quelques-uns.

Supposons d'abord une paroi solide mouillée par une couche liquide AB (*fig.* 37) immobilisée par adhérence; la

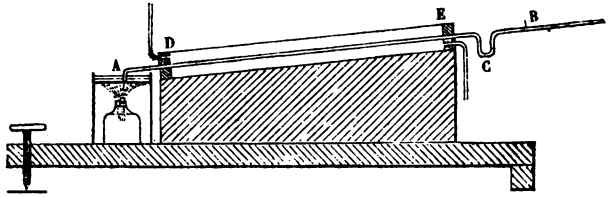
Fig. 37.



couche voisine CD peut glisser dessus, et l'on veut savoir si cet effet tend à se produire lorsque la température n'est point uniforme. Soit t la température des portions A et C qui se touchent, $t + dt$ celle des parties B et D. La force de réunion F′ de A et D ne sera point la même que dans le cas de l'égalité de température; elle aura pour valeur $f\Delta\Delta'$, Δ et Δ' étant les deux densités. Mais la force de réunion de B et c sera aussi $f\Delta\Delta'$, et, comme elles tendent à produire le glissement en sens contraire, l'équilibre existera. De là résulte que dans un tube capillaire mouillé, le poids soulevé est indépendant de la température dans le réservoir, ou qu'il soit de grand diamètre et indépendant de la

température en un point quelconque de la colonne. Ce n'est qu'autant qu'on change la température du ménisque qu'on produit une variation dans la force soulevante. Nous avons vérifié ces résultats déjà connus en partie, au moyen de l'appareil *fig.* 38, dans lequel un tube de verre AB incliné au

Fig. 38.



dixième plonge par son extrémité inférieure dans un réservoir d'eau. Sa longueur presque entière est environnée d'un manchon DE plein d'eau froide. On chauffe d'abord le réservoir A au moyen d'une petite lampe placée dessous ; la surface capillaire B demeure invariable pourvu qu'il en soit ainsi sensiblement de la surface liquide en A.

Dans une seconde expérience, on chauffe la partie DE en faisant circuler dans le manchon un courant d'eau bouillante ; la surface capillaire que l'on peut protéger par un écran demeure froide, parce que vers C le tube a été recourbé en U, afin d'empêcher le courant d'eau chaude. La force soulevante reste encore la même ; mais la densité de la colonne soulevée a diminué, et, par cette cause, la surface B monte légèrement.

Enfin, on chauffe le ménisque B, et aussitôt on le voit descendre rapidement.

Le petit théorème sur l'inefficacité des variations de température loin du ménisque est facile à établir en appliquant au tube la considération des travaux élémentaires, comme on l'a vu précédemment dans de nombreux exemples.

234. Quelle que soit la forme d'une surface liquide en équilibre, la force contractile tangentielle est la même en

tous ses points; c'est la pression normale qui varie suivant les courbures. De là il résulte qu'en chauffant certaines parties d'une surface capillaire continue et non les autres, on rend l'équilibre impossible; cette remarque s'applique à la fois aux lames minces et aux masses épaisses.

Dans le cas des lames, le liquide formant les deux couches superficielles de la partie chauffée est entraîné vers les parties froides par des différences de forces contractiles qui ne sont point les mêmes dans toute l'épaisseur ε. La lame s'amincit et finit par crever. Il ne faut pas croire, cependant, que de telles lames n'offrent aucune résistance; on sait depuis longtemps le contraire, et les belles expériences de M. Plateau le prouvent surabondamment : par exemple, en pressant une lame circulaire avec une pointe mouillée d'air, on y produit, sans la crever, un creux assez considérable. La lame reprend la forme plane en repoussant la pointe aussitôt que la pression devient trop faible pour maintenir la déformation. Mais lorsque, par une cause quelconque, la rupture s'est opérée, la lame se résout en une gouttelette, et la vitesse de sa marche peut être calculée sans peine à l'aide du théorème fondamental (n° 176). Soient e l'épaisseur, v la vitesse des molécules et s la surface qui a disparu; le travail capillaire est $2SF$. Il égale la demi-force vive $\frac{Se\Delta}{2g}v^2$, car les frottements dans les liquides sont négligeables, et l'on en conclut l'équation

$$v = \sqrt{\frac{4gF}{e\Delta}} \tag{519}$$

qui conduit aux lois suivantes :

1° *La vitesse des particules liquides dans une lame qui se contracte après qu'on l'a crevée est indépendante de la forme et de l'étendue de la surface qui a déjà disparu, et par suite constante;*

2° *Elle est proportionnelle à la racine carrée de la force de réunion;*

3° *Elle est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de l'épaisseur;*

4° *Elle est en raison inverse de la racine carrée de la densité.*

Quand un liquide glycérique a pour force de réunion 3 et une densité voisine de 1, on trouve que la vitesse est $32^m,35$ par seconde si l'épaisseur a été réduite à $\frac{1}{9999}$ de millimètre, point qu'on peut atteindre dans les expériences; elle deviendrait 188 mètres s'il était possible d'obtenir une lame n'ayant plus pour épaisseur que $\frac{1}{300000}$ de millimètre, c'est-à-dire la valeur adoptée provisoirement pour ε; mais alors les frottements des molécules liquides altéreraient les résultats.

235. Dans le vide, une lame cylindrique indéfinie en longueur se réduit promptement à un filet liquide qui se résout en globules; l'étude de ce phénomène n'est pas plus difficile. Soient r_0, e_0 le rayon et l'épaisseur au début, et supposons à cette époque la vitesse et le temps nuls. Soient r, e, v les valeurs au temps t, v désignant la vitesse des molécules dans le sens du rayon. On a d'abord évidemment

$$re = r_0 e_0. \tag{520}$$

Après un nouveau temps dt, la double surface $4\pi r$ par unité de longueur a éprouvé une nouvelle diminution $-4\pi dr$, et le travail capillaire effectué est

$$-4\pi \mathrm{F}\, dr. \tag{521}$$

D'ailleurs le volume du liquide est $r\pi re$, son poids $2\pi re\Delta$, et sa demi-force vive $\frac{\pi re\Delta}{g} v^2$. La variation de cette dernière quantité $\frac{2\pi re\Delta}{g} v dv$ égale le travail élémentaire, et, en remplaçant re par $r_0 e_0$, on arrive à l'équation

$$r_0 e_0 . 2v dv = -4\mathrm{F}\, dr. \tag{522}$$

qui donne

$$v^2 = \frac{4gF}{r_0 e_0}(r_0 - r), \tag{523}$$

On déduit de là

$$v = -\frac{dr}{dt} = 2\sqrt{\frac{gF}{r_0 e_0}}\sqrt{r_0 - r}. \tag{524}$$

Intégrant de nouveau, il vient

$$t = \sqrt{\frac{r_0 e_0}{gF}}(r_0 - r). \tag{525}$$

Pour $r = 0$ on a

$$T = r_0\sqrt{\frac{e_0}{gF}}; \tag{526}$$

c'est le temps nécessaire pour la fermeture complète. La vitesse finale est

$$V = 2\sqrt{\frac{gF}{e_0}}. \tag{527}$$

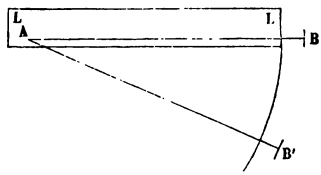
Avec $F = 3$, $r_0 = 5$, $e_0 = \frac{1}{10000}$, on trouve

$$T = \frac{1''}{3431}; \quad V = 34,31 \text{ mètres};$$

mais il faut ici, comme dans le problème précédent, faire attention à l'homogénéité nécessaire dans les formules.

Quoiqu'il n'y ait pas ressemblance complète, ceci rend facile à comprendre un fait qui étonne au premier abord. Au moyen de l'appareil *fig.* 39 déjà décrit, on forme une

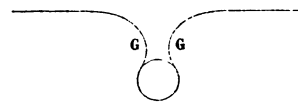
Fig. 39.



lame horizontale BAB' de liquide glycérique ayant la forme d'un secteur circulaire de 25 centimètres de rayon, par

exemple, puis on laisse tomber au travers un grain de plomb ou de toute autre matière solide; une boule de liége de 10 à 12 millimètres de diamètre est un accessoire commode dans cette expérience. Après la chute, on retrouve la lame entière comme auparavant, si le corps n'est point trop gros ou la vitesse d'arrivée trop grande. Avec notre liquide actuel, la boule de liége opère la rupture si on la laisse tomber d'une hauteur plus grande que 25 centimètres. Après l'expérience, nous avons de suite pensé à une explication dont l'exactitude est facile à vérifier : on donne une aiguille pour manche à la boule, puis on la fait passer avec lenteur au travers de la lame, et l'on voit se former une poche de plus en plus profonde qui se rétrécit en gorge GG (*fig.* 40) au-dessus du liége et finit par se fermer complète-

Fig. 40.



ment. C'est encore quelque chose d'analogue qui se passe quand une bulle se ferme en se séparant du tube qui a servi à la souffler.

236. Lorsqu'une bulle communique avec l'atmosphère par une ouverture en mince paroi, on peut admettre que le travail capillaire est employé à peu près entièrement à produire la force vive de l'air qui s'échappe à chaque instant; car la force vive des molécules liquides n'est qu'une fraction négligeable de celle que la force contractile tend à produire (1). En profitant de cette remarque et nommant *s*

(1) D'après le principe de l'équivalence, l'action extérieure d'une force n'est complète qu'autant qu'elle ne produit pas de force vive appréciable dans le corps auquel elle est appliquée; ainsi un corps suspendu par un fil au plateau d'une balance n'agit en vertu de tout son poids que s'il est en repos. Dans le cas où le fil serait porté par un mécanisme qui le déroulerait de manière à permettre au poids de descendre d'un mouvement uniformément accéléré, celui-ci agirait sur la balance comme si la pesanteur était ré-

la section contractée, r_0 la valeur primitive du rayon, r, v, p le rayon de la bulle, la vitesse de l'air et la pression à l'intérieur en atmosphères au temps t, on peut résoudre complétement la question. Le volume de l'air qui sort pendant le temps dt est, à la température t_1 sensiblement constante et après le passage de la pression intérieure p_1 à la pression extérieure p_2, $svdt$ ou $-4\pi r^2 dr$, et sa demi-force vive $\frac{1,3\times 274 p_2 s v^3 dt}{2g(274+t_1)}$. D'après le principe de l'équivalence, cette quantité égale le travail capillaire effectué, c'est-à-dire le produit de la variation de surface $16\pi r dr$ par la force de réunion; on a donc les équations

$$-svdt = 4\pi r^2 dr, \tag{528}$$

et

$$-16\pi \mathrm{F} r dr = \frac{1,3\times 274 p_2 s v^3 dt}{2g(274+t_1)}. \tag{529}$$

En éliminant $\frac{dr}{dt}$, on trouve

$$v^2 = \frac{8gF(274+t_1)}{1,3\times 274 p_2 r}; \tag{530}$$

on a d'ailleurs (375) la relation

$$\frac{4F}{r} = 10333(p_1 - p_2) = P(p_1 - p_2), \tag{531}$$

qui, combinée avec la précédente, donne

$$v^2 = \frac{2Pg(274+t_1)}{1,3\times 274}\frac{p_1 - p_2}{p_2}, \tag{532}$$

et l'on retombe sur la formule de Bernoulli.

Pour obtenir le temps, éliminons v entre (528) et (530), il vient

$$-dt = \frac{2\pi}{s}\sqrt{\frac{1,3\times 274 p_2}{2gF(274+t_1)}}\, r^{\frac{5}{2}} dr, \tag{533}$$

---

duite dans le rapport de la différence des accélérations à l'accélération due à la pesanteur. Son action serait nulle si la différence des accélérations était nulle, et l'on constaterait alors au moyen de l'appareil la loi de la chute des corps en même temps que la valeur de g.

et, par suite,

$$(534) \qquad t = \frac{4\pi\sqrt{1,3\times 274 p_2}}{75\sqrt{2gF(274+t_1)}}\left(r_0^{\frac{7}{2}} - r^{\frac{7}{2}}\right).$$

Le temps nécessaire pour la disparition totale de la bulle s'obtient en faisant $r = 0$, ce qui donne, en négligeant l'influence de la température et supposant la pression atmosphérique normale,

$$(535) \qquad T_0 = \frac{4}{7S}\pi\sqrt{\frac{1,3r_0^7}{2gF}}.$$

Pour deux bulles de rayons différents soumises à la même température et à la même pression externe, on a

$$(536) \qquad \frac{T_1^2}{T_0^2} = \frac{r_1^7}{r_0^7}.$$

Les carrés des temps nécessaires pour qu'elles se vident sont proportionnels aux septièmes puissances de leurs diamètres ou de leurs rayons.

Nous avons fait les expériences de vérification au moyen de l'appareil représenté par la *fig.* 41, p. 214, et dont voici la description :

S est un support en bois.

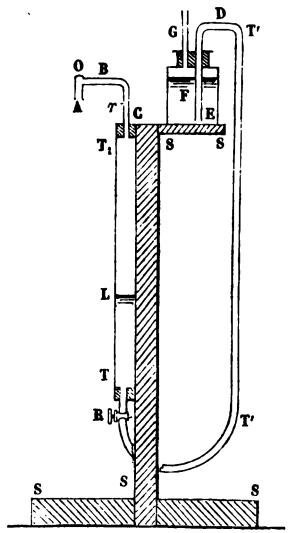
TT_1 est un tube à volumes solidement fixé au support, bien calibré et ayant pour diamètre $22^{mm},80$. Inférieurement, il est mis en communication avec le flacon F par un tube plus petit T'T'DE en caoutchouc dans presque toute sa longueur: un robinet R permet d'interrompre à volonté cette communication.

Le flacon F, qui contient de l'eau, se place comme on le voit sur la figure, lorsqu'on veut faire arriver le liquide dans le tube à volumes; lorsqu'on veut au contraire retirer l'eau, on descend le flacon au bas de l'appareil. Le tube G permet l'entrée ou la sortie de l'air.

L'extrémité supérieure du tube à volumes TT_1 communique, au moyen du petit tube BC, avec un ajutage OA en laiton de 5 millimètres de diamètre; en O se trouve un

disque mince percé d'une ouverture ayant pour diamètre $1^{mm},15$.

Fig. 41.



Lorsqu'on veut faire une expérience, on amène d'abord l'eau jusqu'au point L marqué d'avance à la distance $T_1 L = H$ qui correspond au volume de la bulle qu'on veut produire. On ferme ensuite l'ouverture A avec un peu de liquide glycérique; celui qui nous a servi avait pour force de réunion mesurée par le premier procédé 2,833. Cela fait, on pose le doigt en O, puis on ouvre le robinet jusqu'à ce que le liquide atteigne le repère r; la bulle produite se trouve avoir exactement le diamètre voulu, parce que le volume c a été choisi de manière à loger l'eau élevée d'abord en L par capillarité sur toute la circonférence intérieure.

A ce moment l'expérience est préparée, l'observateur écoute les battements d'un chronomètre qui donne les demi-secondes, et lève le doigt au moment où l'un d'entre

it entendre; il compte les intervalles jusqu'à la

disparition totale de la bulle, en évitant avec soin toute agitation de l'air. Le tableau suivant renferme les résultats que nous avons obtenus; les temps ont été observés plusieurs fois et la concordance a toujours été complète, si ce n'est pour l'expérience n° 1 dont la durée a paru surpasser 5 demi-secondes d'une quantité qui n'a pas pu être bien appréciée. L'épaisseur des lames glycériques change quand on répète une même expérience; l'invariabilité du temps suffit donc pour prouver que la force vive des molécules liquides est vraiment négligeable.

N^os des expér.	r_0	H	T	$\frac{r_0^7}{T^2}$	ÉCARTS de la moyenne.	K	ÉCARTS de la moyenne.
1	0,0125	0,0200	2″,5	7629	$\frac{1}{10}$	0,7282	$\frac{1}{21}$
2	0,015	0,0346	5	6834	$\frac{1}{80}$	0,6892	$\frac{1}{130}$
3	0,0175	0,0550	8,5	6957	$\frac{1}{1160}$	0,6954	$\frac{1}{1788}$
4	0,020	0,0821	13,5	7023	$\frac{1}{87}$	0,6987	$\frac{1}{144}$
5	0,0225	0,1169	20,5	6946	$\frac{1}{1800}$	0,6948	$\frac{1}{8476}$
6	0,025	0,1603	29,5	7014	$\frac{1}{110}$	0,6982	$\frac{1}{317}$
7	0,0275	0,2134	41,5	6906	$\frac{1}{164}$	0,6928	$\frac{1}{216}$
8	0,030	0,2770	56	6974	$\frac{1}{808}$	0,6962	$\frac{1}{676}$
		Moyennes.....		6951		0,6950	

Les moyennes ont été prises sans tenir compte de l'expérience n° 1, dont le peu de durée ne permettait point assez d'approximation. La cinquième colonne contient les valeurs du quotient $\frac{r_0^7}{T^2}$ sans avoir égard à la place occupée par la virgule; ces valeurs, la première exceptée, diffèrent fort peu de la moyenne, et la loi théorique reçoit une confirmation très-satisfaisante.

L'équation (535) rend facile le calcul de la section contractée S et aussi du rapport K de cette section avec la surface du cercle O dont notre appareil micrométrique a

fourni le diamètre avec beaucoup d'exactitude. Les valeurs de K, la première exceptée, ne diffèrent pas sensiblement de leur moyenne 0,695; cette constance approchée sous des pressions variables a été mise en évidence depuis longtemps par des observateurs très-habiles, et le nombre trouvé ici ne diffère pas beaucoup de celui qu'ils ont obtenu. Il les surpasse un peu; mais on n'avait point encore expérimenté sous des pressions aussi faibles.

237. Cette digression finie, revenons aux surfaces capillaires, dont toutes les parties ne sont point à la même température, et pour mettre en évidence expérimentalement le défaut d'équilibre, prenons un réservoir divisé en deux parties par une cloison capable de tourner autour de sa base. Remplissons l'un des compartiments avec de l'eau froide et versons de l'eau chaude dans l'autre; faisons en sorte que les deux surfaces soient planes jusqu'au bord supérieur de la cloison servant de ligne de séparation. Les forces contractiles seront inégales, et il suffira de brûler un fil disposé de manière à empêcher le mouvement pour qu'aussitôt la cloison s'incline du côté de l'eau froide dont la couche superficielle possède une plus grande force de contraction.

Une lame posée horizontalement sur de l'eau froide, et dont la face la plus élevée affleure le liquide, reculerait sans cesse si, par une disposition convenable, on entretenait un de ses bouts plus chaud que l'autre. Avec deux lames de ce genre assujetties à tourner autour d'un axe vertical très-mobile, on obtiendrait une rotation continue. Certains effets produits à la surface des liquides par les courants sont peut-être dus aussi aux variations de la force contractile avec la température.

INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LES FORCES DE RÉUNION.

238. Supposons maintenant une masse liquide à la température t_1 qu'on maintiendra constante au moyen d'un réservoir indéfini destiné à fournir de la chaleur à certains moments et à en recevoir dans d'autres.

1° La pression externe étant d'abord p_2, diminuons de 1 la surface $S+1$ et emmagasinons dans le volant d'une machine accessoire le travail produit

$$F_2.$$

Le réservoir gagnera en même temps une quantité de chaleur équivalente à la somme

$$i_2 + e_2$$

du travail interne et du travail externe produits par le passage du volume $1 \times 1 \times \varepsilon$ en pleine matière.

2° Abaissons la pression externe de p_2 à p_1; le changement de densité modifiera la valeur A de l'attraction au contact, de sorte qu'en pleine matière la pression évaluée en atmosphères passera de $\frac{A_2}{P} + p_2$ à $\frac{A_1}{P} + p_1$.

3° Augmentons la surface de 1; le volant perdra

$$F_1$$

et le réservoir perdra la chaleur équivalente à

$$i_1 + e_1.$$

4° Repassons de la pression externe p_1 à p_2 ou, en pleine matière, de $\frac{A_1}{P} + p_1$ à $\frac{A_2}{P} + p_2$; cette opération est l'inverse de la seconde et, de leur ensemble, il ne résulterait évidemment pour le volant et pour le réservoir ni perte ni gain si nous n'avions pas actuellement un volume ε de plus à la surface et de moins en pleine matière. Pour évaluer les différences qui en proviennent et que les équations doivent

contenir, entrons dans les détails en faisant abstraction des quantités communes.

Dans la seconde opération, le volume ε est en pleine matière, le coefficient de compressibilité ordinaire β est applicable (1). Dans le passage de $\frac{A_2}{P} + p_2$ à $\frac{A_1}{P} + p_1$, il se produit dans ce volume ε un travail externe

$$\frac{1}{2} P \beta \varepsilon (p_2^2 - p_1^2),$$

qu'on emmagasine dans le volant et qui est le produit de la pression moyenne sur l'unité de surface $\frac{1}{2} P (p_2 + p_1)$ par la variation de volume $\beta\varepsilon (p_2 - p_1)$.

Le réservoir perd la chaleur correspondant à la somme de ce travail externe et du travail interne. Pour une variation de volume $\frac{\alpha'}{\Delta}$ égale à celle que produit dans 1 milligramme un changement de température de 1 degré, le travail interne (n° 231) serait $1000 E(c' - c) - \frac{P\alpha'}{\Delta}$; pour la dilatation actuelle, on a

$$\left[1000 E(c' - c) - \frac{P\alpha'}{\Delta}\right] \frac{\beta\varepsilon (p_2 - p_1)\Delta}{\alpha'}.$$

Dans la quatrième opération, on obtient deux résultats tout à fait analogues; ils ne diffèrent qu'en ce que le coef-

(1) On est à tort dans l'usage de considérer ce coefficient trouvé par les expériences connues, comme se rapportant à la pression externe p établie sur le liquide du piézomètre; il est relatif à la pression $\frac{A}{P} + p$, quantité très-considérable (7000 atmosphères pour l'eau). Les changements qu'on peut faire subir à la pression externe sont si faibles en comparaison du premier terme, qu'on doit s'attendre à n'obtenir pour β que des variations difficiles à distinguer des erreurs commises dans les corrections de capacité du piézomètre. Ce n'est qu'en changeant la température qu'on peut modifier notablement $\frac{A}{P}$ et par suite le coefficient de compressibilité dont la variation est due alors à deux causes agissant à la fois.

ficient moyen de compressibilité à la surface β_1 pendant le passage de p_1 à p_2 est autre que β et en ce que le volume est $\varepsilon + \varepsilon'$.

En définitive, l'ensemble de ces deux opérations fait gagner au volant

$$-\frac{1}{2}\mathrm{P}(p_2^2 - p_1^2)[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta],$$

et au réservoir

$$\frac{1}{2}\mathrm{P}(p_2^2 - p_1^2)[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta] + \left[1000\,\mathrm{E}(c'-c) - \frac{\mathrm{P}\alpha'}{\Delta}\right]\frac{(p_2-p_1)\Delta[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta]}{\alpha'}.$$

Toute la chaleur en jeu dans ces opérations qui ramènent la masse liquide exactement à son état primitif est à t_1° ; le rendement de la machine est donc nul et le volant ne peut avoir finalement ni perdu ni gagné de la force vive; cette remarque conduit à une première équation. On en obtient une seconde en exprimant que le réservoir à t_1 n'a lui-même fait ni perte ni gain. Cela donne

$$\mathrm{F}_2 - \mathrm{F}_1 = \frac{1}{2}\mathrm{P}(p_2^2 - p_1^2)[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta], \tag{537}$$

$$\left\{\begin{array}{l} i_2 - i_1 + e_2 - e_1 + \dfrac{1}{2}\mathrm{P}(p_2^2 - p_1^2)[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta] \\ + \left[1000\,\mathrm{E}(c'-c) - \dfrac{\mathrm{P}\alpha'}{\Delta}\right]\dfrac{(p_2-p_1)\Delta[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta]}{\alpha'} = 0, \end{array}\right. \tag{538}$$

ou, en passant aux limites pour obtenir des résultats rigoureux,

$$\frac{d\mathrm{F}}{dp} = \mathrm{P}p[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta], \tag{539}$$

$$\left\{\begin{array}{l} \dfrac{di}{dp} + \dfrac{de}{dp} + \mathrm{P}p[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta] \\ + \left[1000\,\mathrm{E}(c'-c) - \dfrac{\mathrm{P}\alpha'}{\Delta}\right]\dfrac{\Delta[(\varepsilon+\varepsilon')\beta_1 - \varepsilon\beta]}{\alpha'} = 0. \end{array}\right. \tag{540}$$

L'équation (486) donne d'ailleurs

$$\frac{dF}{dp} + \frac{de}{dp} = 2f\Delta \cdot \frac{d\Delta}{dp}, \tag{541}$$

et, comme on a par définition $\beta = \frac{1}{\Delta}\frac{d\Delta}{dp}$, il vient

$$\frac{dF}{dp} + \frac{de}{dp} = 2\beta f\Delta^2 = 2\beta(F + e). \tag{542}$$

De ces diverses relations on tire encore

$$-\frac{di}{dp} = 2\beta f\Delta^2 + \frac{1000E(c' - c)\Delta - P\alpha'}{Pp\alpha'}\frac{dF}{dp}. \tag{543}$$

NOUVELLES RECHERCHES SUR LA THÉORIE DE LA PRÉPARATION DE LA SOUDE PAR LE PROCÉDÉ LE BLANC;

PAR M. A. SCHEURER-KESTNER.

PREMIÈRE PARTIE.

Mes premières recherches sur ce sujet m'ont conduit aux conclusions suivantes :

1° Les résidus ou marcs de soude ne renferment pas d'oxysulfure de calcium; ils sont formés d'un mélange de sulfure et de carbonate, auquel s'ajoute quelquefois l'oxyde de calcium.

2° Dans la préparation de la soude, la première réaction est la réduction du sulfate de sodium par le charbon; puis le sulfure formé en réagissant sur la craie produit par double décomposition du carbonate de sodium et du sulfure de calcium (1).

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 21 décembre 1863 et 14 mars 1864. — *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 412.

Ces conclusions furent confirmées d'abord par une Note de M. Dubrunfaut, insérée dans le numéro des *Mondes* du 17 mars 1864; cette Note relatait une expérience de son auteur, déjà ancienne, *mais inédite*, et exactement semblable à celle qui figure dans ma communication à l'Académie des Sciences du 14 mars précédent.

Si je reviens sur ce sujet, c'est que plusieurs chimistes ont répété, après M. Dubrunfaut, que *les bases expérimentales diffèrent* dans nos deux Mémoires, tandis qu'elles sont, au contraire, absolument les mêmes.

L'expérience principale de M. Dubrunfaut se trouve décrite en détail dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 445 et 446, à la partie synthétique de mon Mémoire (1).

La première de mes deux conclusions a été combattue par M. Kopp (2), puis par M. P.-W. Hofmann (3).

Mais M. Pelouze est venu, par des expériences nouvelles, appuyer mon opinion de sa savante autorité, en lui donnant gain de cause.

De son côté, M. Kolb, de Lille, après de nombreuses expériences, est arrivé au même résultat (4).

On peut donc affirmer aujourd'hui que la question de l'existence de l'oxysulfure est résolue, et résolue négativement.

Mais il n'en est pas de même de la seconde conclusion de mon Mémoire, de celle ayant trait à la transformation du sulfure de sodium en carbonate.

Celle-ci a été contestée par M. Kolb (5).

---

(1) Je ne veux que mentionner ici une critique peu courtoise qui a paru dans un ouvrage intitulé : *Répertoire de Chimie appliquée* (Paris, 1865, in-8°), et dont l'auteur suppose gratuitement que mon Mémoire est postérieur à la Note de M. Dubrunfaut. La forme même de cette critique me dispense d'une réponse que chaque lecteur aura été à même de faire.

(2) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 796.

(3) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p, 291.

(4) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VII, p. 118.

(5) M. Kolb n'a sans doute pas eu connaissance de mon Mémoire com-

Tout en admettant avec moi que la première réaction qui a lieu dans le four à soude est la réduction du sulfate de sodium en sulfure, M. Kolb cherche à démontrer qu'il ne peut y avoir double décomposition entre le sulfure formé et le calcaire, parce que, selon lui, la réduction de ces deux composés est simultanée, et que l'acide carbonique provenant du foyer est indispensable à la préparation de la soude brute.

Sans s'expliquer sur le genre de réaction qui a lieu entre les trois corps, sulfure de sodium, chaux et acide carbonique, il conclut en disant que c'est surtout sous l'influence des gaz du foyer que se produit la réaction finale, c'est-à-dire leur transformation en carbonate de sodium et sulfure de calcium.

L'objection principale de M. Kolb repose sur une erreur de fait.

« On éprouve, dit-il, d'insurmontables difficultés à préparer de la soude en petite quantité, dans des creusets de laboratoire. »

J'avais cependant indiqué dans mon premier Mémoire quelles sont les conditions à observer pour réussir avec les creusets. Et j'ajoutais que j'ai obtenu du sel de soude renfermant jusqu'à 94,8 pour 100 de carbonate de sodium.

Dans mes expériences, je soumettais à l'action de la chaleur, sur un feu de charbon, un creuset ordinaire renfermant le mélange recouvert d'une épaisse couche de charbon.

En présence de l'affirmation de M. Kolb aussi contraire à mes expériences, j'ai multiplié celles-ci en cherchant à me mettre à l'abri de toute objection à venir.

Mes nouvelles expériences ont été faites dans des creusets en porcelaine, chauffés sur un feu de charbon ou dans

---

plet (*voir* ces *Annales*, loc. cit.); je serai obligé de suivre son argumentation dans ses détails; cet examen critique trouvera sa place à la fin de ce Mémoire.

des creusets de platine chauffés sur une lampe à alcool. Dans les deux cas, j'ai obtenu des masses fondues abandonnant à l'eau du carbonate de sodium en plus ou moins grande quantité, suivant le plus ou moins d'efficacité des précautions prises, soit contre l'action oxydante de l'air, soit contre l'élévation exagérée ou l'insuffisance de la température.

Mais, comme je l'avais indiqué déjà dans mon premier Mémoire, il faut, pour réussir, éviter l'emploi d'un excès de charbon. L'excès de charbon n'a plus de raison d'être lorsqu'on opère en vase clos; c'est cet excès qui a empêché M. Unger et probablement M. Kolb de réussir à préparer de la soude brute dans des creusets. Le charbon ne doit être ajouté à un mélange qu'on ne brasse pas, qu'en proportions strictement nécessaires à la réduction du sulfate; 16,8 parties sur 100 parties de sulfate suffisent. L'obstacle apporté par le charbon à la réalisation de la réaction est physique; il s'oppose au contact des surfaces.

Premier essai.

Mélange A.

Sulfate de sodium.....	100
Charbon de bois.....	16
Craie.	70

Les matières employées sont pures; le mélange a été bien broyé dans un mortier afin de le rendre aussi intime que possible, puis chauffé (sans le brasser) dans un creuset de porcelaine placé sur des charbons.

Le produit de la calcination était d'un blanc jaunâtre et fondu. L'eau en a extrait du carbonate de sodium, des traces de sulfure de sodium et du sulfate non décomposé; le résidu insoluble, resté sur le filtre, renfermait du sulfure de calcium. La dissolution évaporée a produit un sel contenant 78,3 pour 100 de carbonate de sodium.

Quelque incomplet que soit ce résultat, il n'en ressort pas moins qu'il est possible d'obtenir de la soude brute dans

un creuset. Le charbon a été insuffisant pour décomposer tout le sulfate de sodium.

On pourrait craindre, cependant, l'action de l'acide carbonique provenant des charbons qui ont servi à chauffer le creuset.

C'est pourquoi j'ai cherché dans un *deuxième essai* à faire l'opération dans un creuset de platine et sur la lampe à alcool.

Cette opération produit une masse fondue blanche, à cause de l'oxydation partielle, qui est inévitable. Le sel obtenu de cette manière, d'une première opération laissée à elle-même sur une flamme très-modérée et sans brasser, renfermait 45,8 pour 100 de carbonate de sodium et seulement des traces de sulfure de sodium.

Troisième essai. — Enfin, en poussant la température un peu plus vivement et en brassant légèrement le mélange au moment de la fusion, et retirant le creuset du feu, immédiatement après, le degré du sel obtenu s'est sensiblement élevé. Voici, parmi plusieurs opérations, la composition du sel le plus riche en carbonate :

Carbonate de sodium.....	86,7
Sulfure de sodium.....	0,7
Sulfate de sodium (par différence).	12,6
	100,0

Mais l'opération non brassée ayant donné un sel d'un titre peu élevé (45,8), on pourrait encore attribuer quelque influence à l'acide carbonique provenant de la flamme de la lampe.

Désirant me mettre à l'abri de toute cause d'erreur et éviter toute objection, les expériences précédentes ne me paraissaient pas suffisantes. Je cherchais donc une nouvelle méthode par laquelle je pourrais vaincre les difficultés sérieuses qu'offre l'emploi des creusets, tout en continuant à opérer en vase clos. Si, d'un côté, on ne peut brasser la

matière en fusion sans donner prise à une objection basée sur la présence de l'acide carbonique de la flamme, on ne peut, d'un autre côté, ajouter au mélange que la quantité de charbon strictement nécessaire à la réduction du sulfate, afin de faciliter le contact des deux composés de sodium et de calcium. Il en résulte l'inconvénient d'exposer le mélange à une facile oxydation; de là une déperdition du titre au moment de la dissolution dans l'eau, provenant d'une double décomposition entre le sulfate de calcium et le carbonate de sodium. Enfin il est à peu près impossible d'arriver, sans des appareils spéciaux, au degré de température convenable; s'il est insuffisant, une portion du sulfate échappe à la décomposition; dans le cas contraire, on n'obtient que des produits sulfurés provenant, comme je l'ai montré, de la formation du disulfure de sodium (1).

Je suis parvenu à me mettre du même coup à l'abri de tant de causes d'erreur en me servant du moyen suivant.

J'introduis des creusets renfermant le mélange convenable dans de la soude brute fondue, au moment où, ne renfermant plus de sulfate non décomposé, elle vient d'être tirée du four à soude.

Enfermés dans la coulée dans laquelle on les laisse jusqu'à son complet refroidissement, les creusets se trouvent en même temps exposés à une chaleur bien égale et tout juste convenable et à l'abri de l'air et de l'acide carbonique provenant d'un foyer; car au moment où la soude est sortie du foyer, elle ne dégage plus que de l'oxyde de carbone. Les essais faits de cette manière m'ont permis de résoudre définitivement les questions qui restaient posées relativement à la formation de la soude. Les creusets étaient en porcelaine et avaient environ 50 centimètres cubes de capacité; les couvercles étaient fixés au moyen de fils en laiton. Un creuset en fer, d'un volume plus considé-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 439.

rable et à parois épaisses, y a été introduit en même temps; mais son poids, trop considérable, l'a entraîné au fond, et ces causes réunies ont empêché le mélange de subir un degré de chaleur suffisant pour décomposer le sulfate.

Les creusets en porcelaine, au contraire, sont restés au milieu de la masse en fusion, complétement recouverts par elle.

Lorsque la soude brute était refroidie, on brisait les pains et on trouvait dans les creusets une substance poreuse ayant l'aspect de la soude brute ordinaire. Traitée par l'eau, cette soude brute a fourni une dissolution de carbonate qui, évaporée, produisit des sels renfermant, suivant les creusets, de 75,7 à 92 pour 100 de carbonate de sodium; sels très-blancs et *exempts de soude caustique.*

Le mélange suivant :

Sulfate de sodium.....	71
Charbon.....	15
Calcaire.....	75

dans lequel j'ai fait usage d'un grand excès de calcaire, a également fourni un sel *exempt de soude caustique.* Le résidu resté sur le filtre renfermait, outre un peu de charbon, un mélange de carbonate et de sulfure de calcium. Le sel renfermait 85,2 pour 100 de carbonate alcalin. Il est donc démontré que *la soude brute peut être obtenue dans des creusets, et par conséquent que l'acide carbonique du four n'est pas nécessaire à sa formation.*

Comme la soude brute obtenue dans ces conditions est exempte de chaux libre, et que sa dissolution fournit des liquides exempts de soude caustique, on peut en conclure que le carbonate de calcium, en présence du charbon, ne se décompose pas encore à la température à laquelle ont eu lieu ces réactions.

Trois creusets en porcelaine ont été introduits dans une sortant du four à soude; le premier renfermait le A : il n'a servi que de *témoin;* le second, du car-

bonate de calcium pur; et le troisième, un mélange composé de 50 grammes carbonate de calcium et de 6 grammes charbon de bois.

Après l'opération, le premier creuset renfermait de la soude brute, le second et le troisième ne contenaient que les substances qui y avaient été mises, mais point de chaux caustique.

Je conclus de cette expérience, comme précédemment, que *le carbonate de calcium n'est pas décomposé, même en présence du charbon, à la température à laquelle a lieu la réduction du sulfate de sodium.*

Pour répondre de suite à l'objection qui serait basée sur la présence d'une tension très-forte dans le creuset, par suite du dégagement d'acide carbonique et de son emprisonnement, je ferai remarquer que cette tension n'a pas eu lieu, car les gaz se dégageaient librement, et les creusets, au moment où ils étaient retirés de la masse, n'étaient pas entourés de cavités, comme il en eût été dans le cas d'une tension.

Étant démontré que la première phase de la réaction qui engendre la soude est la formation du sulfure de sodium, accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique, on peut se demander si la présence de cet acide carbonique est indispensable à la réaction. On peut répondre que non, car en le supprimant, c'est-à-dire en faisant usage de sulfure de sodium tout formé, on obtient du carbonate de sodium.

L'acide carbonique n'est donc pas absolument indispensable à la réaction; mais nous ne savons pas encore si, dans certains cas, il n'est pas utile; cette question se trouvera résolue par les essais suivants.

M. Kolb indique aussi, en faveur de l'intervention des gaz du foyer, la possibilité de préparer de la soude brute en employant, au lieu de carbonate de calcium, l'hydrate ou l'oxyde de ce métal.

En observant ce qui se passe dans ces conditions, on

reconnait que la constatation de ce fait ne plaide ni pour ni contre l'intervention de ce gaz.

En effet, au moment où le mélange renfermant la chaux est introduit dans le four, la température s'abaisse, et il se trouve exposé à un courant d'acide carbonique provenant de la combustion de la houille sur le foyer, ainsi que d'une partie de celle qui se trouve dans le mélange; la chaux absorbe cet acide carbonique, et lorsque la chaleur est devenue assez intense pour que la décomposition du sulfate commence, il est possible que tout le calcium (à l'état d'hydrate ou à l'état d'oxyde) se trouve transformé en carbonate. On est alors dans les conditions d'un mélange fait avec la craie. Une expérience directe m'a permis de constater cette absorption d'acide carbonique. Environ 1 kilogramme d'hydrate de calcium répandu sur une plaque de fer en une couche ayant 20 millimètres de hauteur a été placé sur un mélange au moment où celui-ci venait d'être introduit dans le foyer à soude; au bout de vingt minutes la plaque a été retirée, et le produit qu'elle contenait renfermait déjà 38 pour 100 de carbonate.

La possibilité de la préparation de la soude, en se servant de la chaux, ne s'oppose donc pas à ce qu'on admette qu'il y a double décomposition entre le sulfure de sodium et le carbonate de calcium. Bien plus, l'expérience apprend que, même en l'absence de l'acide carbonique provenant du foyer, la chaux se transforme en carbonate pendant la réduction du sulfate. Deux creusets ont été introduits dans une coulée de soude; l'un renfermait le mélange A et servait de *témoin*, et l'autre un mélange composé de :

Chaux caustique.....	28 grammes.
Sulfate de sodium.....	71 »
Charbon de bois.....	12 »

c'est-à-dire une quantité de charbon très-insuffisante pour

user tout le sulfate de sodium.

Les creusets ont été retirés de la soude brute re-

froidie, le premier renfermait un culot de soude brute ordinaire, et le second une masse blanche assez compacte qui fournit par dissolution le sel suivant :

Sulfate de sodium.....	45,2
Carbonate de sodium....	49,1
Sulfure de sodium.....	2,2
Soude caustique.....	3,5
	100,0

En répétant la même expérience, mais en prenant une quantité de charbon suffisante pour décomposer tout le sulfate de sodium, j'ai obtenu un sel renfermant à peu près la même quantité de sulfure de sodium, titrant 94,2 pour 100 de carbonate de sodium, mais *complétement exempt de soude caustique*. La présence de la soude caustique en si minimes quantités, dans le premier essai, peut être considérée comme un fait accidentel ; elle est, en tous cas, bien au-dessous de la quantité qui se serait formée si toute la chaux était restée à l'état de chaux, sans absorber d'acide carbonique.

Dans les deux exemples précédents, la chaux a donc absorbé de l'acide carbonique ; et comme cet acide carbonique ne peut provenir que du fait de la décomposition du sulfate de sodium par le charbon, il en résulte que la décomposition du carbonate de calcium par le charbon ne peut pas avoir lieu déjà à la température de décomposition du sulfate de sodium. A cette température, la chaux s'unit encore à l'acide carbonique (1).

J'ai ajouté au mélange, au moyen duquel nous avons obtenu de la soude brute dans les creusets, un grand excès de chaux vive et un peu plus de charbon, de manière à décomposer tout le sulfate de sodium :

(1) Les récentes expériences de M. Debray, sur la *dissociation*, ont montré que la chaux absorbe l'acide carbonique au rouge sombre. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* du 18 mars 1867.)

Sulfate de sodium.....	71
Charbon.....	18
Carbonate de calcium.....	50
Chaux vive.....	10

De deux choses l'une : ou ce mélange devait donner de liquides renfermant de la soude caustique, et la chaux vive ajoutée n'avait pas absorbé d'acide carbonique; ou il devait donner des liquides exempts de soude caustique, et la chaux vive s'était carbonatée pendant que le sulfate de sodium se décomposait.

Ce mélange, introduit dans des creusets et chauffé dans une coulée de soude brute, a donné une masse fondue, d'où l'eau a extrait du carbonate de sodium, *exempt de soude caustique;* donc la chaux vive s'était carbonatée.

Il résulte de ces expériences que la décomposition du sulfate de sodium par le charbon a lieu à une température inférieure à celle qui est nécessaire à la réduction du carbonate de calcium par le charbon.

Dans tous les essais faits *à la température de la soude brute en fusion,* non-seulement le carbonate de calcium s'est maintenu, mais il s'en est même formé lorsque le mélange renfermait de la chaux caustique. Le sulfure de sodium, aussitôt qu'il est formé, se trouve donc en présence de carbonate de calcium et non d'oxyde. On peut donc, à bon droit, admettre la double décomposition qui réussit si bien et d'une manière si nette, lorsqu'on cherche à la produire directement, en employant le sulfure de sodium tout formé et le calcaire. Cette double décomposition a lieu, soit qu'on emploie le carbonate de calcium, soit qu'on se serve de chaux caustique; dans ce dernier cas, la carbonatation commence aux dépens de l'acide carbonique des gaz du foyer, et s'achève par celui qui provient de la réduction du sulfate; on se trouve donc dans les mêmes conditions, qu'on fasse usage de carbonate de calcium, ou de chaux caustique, ou d'hydrate de calcium.

Ces résultats sont conformes aux conclusions de mon

premier Mémoire, en y apportant toutefois une modification ayant rapport au rôle de l'excès de calcaire.

Ayant reconnu qu'en calcinant dans un creuset un mélange en quantités équivalentes de sulfure de sodium et de chaux caustique, il n'y a aucune réaction entre les deux composés; et n'ayant pas encore observé que la chaux caustique se carbonate au moment où a lieu la décomposition du sulfate de sodium par le charbon, je pensais que l'utilité de l'emploi d'un excès de calcaire provenait de ce qu'une partie de celui-ci, se trouvant réduite en chaux caustique, devait être remplacée par la même quantité de carbonate afin que la double décomposition pût avoir lieu. Mais, du moment où il est reconnu que la réduction du calcaire ne peut avoir aucun inconvénient, et que, dans tous les cas, le sulfure de sodium au moment de sa formation est en présence de carbonate, l'utilité de l'excès de ce dernier doit être cherchée ailleurs. Cet excès présente d'abord l'avantage de multiplier les points de contact du calcaire avec le sulfure de sodium en fusion. Il sert aussi, à l'état de chaux, à rendre caustiques les sels que l'on obtient, et, suivant l'observation de M. Kolb, la causticité des liquides retarde la décomposition du sulfure de calcium par les dissolutions de carbonate de sodium. Des expériences que j'ai faites sur ce sujet confirment la remarque de M. Kolb; c'est sans doute pour cette raison aussi que les praticiens ont trouvé qu'en employant un excès de calcaire, les sels *deviennent plus blancs*, ou en d'autres termes moins sulfureux.

Quant à l'excès de charbon dont la pratique a aussi consacré l'usage, une bien petite partie peut être consommée par le calcaire, pour sa réduction, une fois que le sulfate de sodium est réduit; mais une grande partie se trouve brûlée en pure perte par l'oxygène des gaz du foyer (1) : cette combustion est très-appréciable à l'œil.

(1) Ces gaz renferment, d'après mes expériences, souvent plus de 10 pour 100 d'oxygène.

Les réactions principales qui donnent de la soude brute sont simples : réduction du sulfate de sodium en sulfure, puis double décomposition entre le sulfure de sodium et le carbonate de calcium. Il suffirait d'employer les quantités équivalentes à ces réactions pour réussir, si l'on pouvait en même temps soustraire le mélange à l'action oxydante de l'air, à celle des gaz d'un foyer, et atteindre la température convenable. Ce seraient les conditions théoriques.

Mais en pratique il faut tenir compte d'une foule de circonstances et combattre autant que possible les entraves qu'elles apportent. On y est arrivé en augmentant les doses de carbone et de calcaire.

L'excès de carbone sert, en partie, à produire de la chaleur en se brûlant, et en partie à réduire, à la fin de l'opération, une certaine quantité de calcaire ; il donne ainsi lieu à la production de la soude caustique dans les liquides, et fait prendre à la masse, par le dégagement d'oxyde de carbone, la forme poreuse si favorable à la dissolution.

L'excès du calcaire est utile, parce qu'il facilite la transformation, par double décomposition, du sulfure formé ; et sans cet excès, en supposant même la double décomposition complète, les liquides ne renfermeraient pas de soude caustique qui, d'après M. Kolbe, permet d'obtenir des liqueurs moins sulfurées.

Dans le four à soude la réaction se complique. Le mélange occupe sur la sole du four une hauteur de plusieurs centimètres. La partie supérieure se réduit d'abord et la réaction est déjà assez avancée, lorsqu'au moyen d'un ringard on vient briser cette couche pâteuse et renouveler les surfaces ; c'est pourquoi on aperçoit des jets d'oxyde de carbone très-nombreux qui proviennent de la réduction du calcaire superficiel, et qui cessent dès que la masse a été mélangée. La chaux caustique qui s'était formée à la surface se carbonate, parce que le sulfate de sodium des couches inférieures commence à se réduire. Au moment où il entre en fusion,

il rencontre le calcaire, et la double décomposition a lieu. Le brassage favorise cette réaction (1).

Enfin, lorsque tout le sulfate de sodium est décomposé, et que le dégagement d'acide carbonique se modère, la température de la coulée augmente assez rapidement, en vertu même de la diminution du dégagement de gaz, et le calcaire en excès commence à se décomposer, en produisant de l'oxyde de carbone. Le dégagement de ce gaz est un indice précieux sur lequel on se guide pour reconnaître que l'opération est terminée, et qu'il est temps de soustraire la coulée à l'action de la chaleur.

En négligeant la combustion de l'excès de charbon par les gaz du foyer, on rend compte de ce qui se passe par les trois équations suivantes (2) :

Première phase.

$$\underbrace{5\,Na^2SO^4}_{\text{Sulfate de sodium.}} + 10\,C = 5\,Na^2S + 10\,CO^2.$$

Deuxième phase.

$$5\,Na^2S + \underbrace{5\,CaCO^3}_{\text{Calcaire.}} = 5\,Na^2CO^3 + 5\,CaS.$$

Troisième phase.

$$2\,CaCO^3 + 2\,C = 2\,CaO + 4\,CO \text{ (3)}.$$

Comme la réaction ne se fait pas d'une manière simultanée dans toute la masse, il est difficile de suivre les trois phases en prélevant des échantillons successifs. La réaction a presque toujours lieu d'une manière complète à la partie superficielle, celle qui est le plus exposée à l'intensité de la chaleur; et à mesure que les autres portions sont amenées

(1) En retirant du four de la soude brute qui n'a pas encore été brassée, on reconnaît qu'elle est toujours plus sulfureuse que celle qui est brassée.

(2) Na = 23, S = 32, O = 16, C = 12, Ca = 40.

(3) Ces trois équations ont déjà été indiquées dans une Note additionnelle à mon Mémoire (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 17 octobre 1864).

au degré de chaleur voulu, elles se transforment. De plus, la double décomposition, ayant besoin de peu de chaleur, se fait au contact immédiat du sulfure de sodium et du calcaire.

DEUXIÈME PARTIE.

Remarques sur les expériences de M. Kolb. — J'ai déjà dit, dans la première Partie de ce Mémoire, que M. Kolb semble n'avoir pas connu mon Mémoire complet qui a paru dans ces *Annales* (4e série, t. I, p. 412). Comme exemple, je citerai la phrase suivante du Mémoire de M. Kolb :

« Rien n'a démontré jusqu'ici que l'oxysulfure de calcium se forme par voie sèche; il est tout aussi facile d'admettre que la combinaison se fait au contact de l'eau, dans le lessivage des soudes, comme cela a lieu, par exemple, pour un oxysulfure de baryum; cette seule hypothèse, qui n'a rien d'irrationnel, expliquerait parfaitement l'identité des résultats trouvés dans les deux cas (par M. Scheurer-Kestner), et cette dernière cesserait alors d'être une preuve de la négation de l'oxysulfure. »

Cette objection serait fondée, si je m'étais borné à comparer l'action de l'eau sur la soude brute et sur un mélange analogue à celle-ci; mais j'ai fait mention d'expériences qui ont été faites avec du carbonate de sodium et du sulfure de calcium pur; dans ce cas, aucun oxysulfure ne pouvait se former par voie humide.

Il en est de même pour la démonstration que j'avais donnée de la transformation préalable du sulfate en sulfure, en opposition avec la double décomposition, généralement admise, entre le sulfate de sodium et le carbonate de calcium.

J'avais aussi montré, à la suite de M. Unger, et par une expérience faite *ad hoc*, qu'en présence du charbon le sul-

fate de sodium dégage de l'acide carbonique et non de l'oxyde de carbone (1).

M. Kolb n'admet pas que la transformation du sulfure de sodium en carbonate ait lieu par double décomposition avec le calcaire; car, dit-il, si l'on n'ajoute au mélange que la quantité de charbon donnée par l'équation

$$Na^2SO^4 + 2C = Na^2S + 2CO^2,$$

la réaction est incomplète dans le four à soude, et il n'y a guère que la moitié du sulfate qui se réduise. M. Kolb en conclut qu'il faut sacrifier au calcaire une partie du charbon employé.

L'emploi d'un excès de charbon provient de deux causes, comme nous l'avons vu dans la première Partie. Une grande partie est brûlée en pure perte; une autre est, sans doute, absorbée par le calcaire, puisque, dès les premiers moments, on voit quelques jets d'oxyde de carbone s'élancer du sein du mélange, mais il s'en consume peu de cette manière. La preuve que les choses se passent ainsi, c'est qu'en opérant en vase clos il suffit d'employer la quantité de carbone indiquée par l'équation précédente pour obtenir de la soude brute de bonne qualité.

---

(1) J'insiste sur ce point, parce que la transformation des sulfates en sulfures, par le charbon, est presque toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique. Cette décomposition offre ce caractère de généralité qu'il est bon d'indiquer. Des ouvrages de chimie tout récents commettent l'erreur que je signale, en représentant cette réaction comme accompagnée d'un dégagement d'oxyde de carbone. Le sulfate de calcium fournit, comme ceux de sodium et de potassium, de l'acide carbonique. Pour préparer le sulfure de calcium, en traitant au rouge le plâtre par le charbon, il faut prendre :

Plâtre en poudre.....	68
Charbon de bois..	12

et non les quantités généralement indiquées :

Plâtre en poudre..... ...	68
Charbon de bois.....	24

Dans le premier cas, le produit obtenu est blanc; dans le second, il reste au contraire un grand excès de charbon.

Il est vrai que M. Kolb n'a pas réussi à préparer de la soude dans des creusets ; mais c'est précisément (outre les raisons déjà énumérées dans la première Partie) le trop grand excès de charbon qui s'oppose à la réaction. Le charbon en excès ne peut pas être brûlé puisqu'on l'a mis autant que possible à l'abri de l'air (1). Alors il se trouve interposé entre les particules de sulfure de sodium et de calcaire, et s'oppose à la fusion du premier. Dans ces conditions, la réaction doit être très-incomplète.

Si M. Kolb avait brassé son mélange au contact de l'air, il aurait pu constater la formation de la soude brute.

M. Kolb, s'appuyant sur une expérience directe, admet que la décomposition du calcaire par le charbon a lieu à la même température à laquelle a lieu celle du sulfate de sodium.

Les expériences, faites dans des creusets plongés dans des coulées de soude, prouvent le contraire. Ainsi, de deux creusets, placés absolument dans le même milieu, l'un renferme de la soude brute, et l'autre un mélange intact de carbonate, de calcium et de charbon. L'expérience de M. Kolb n'est, du reste, pas concluante. Ayant placé deux cornues dans un même four à réverbère, il a remarqué que le dégagement des gaz des deux cornues commence *à peu près au même moment*, lorsque l'une renferme un mélange de sulfate de sodium et de charbon, et l'autre du carbonate de calcium et du charbon.

M. Kolb n'indique pas s'il a pris des précautions pour s'assurer si la chaleur appliquée à ces deux cornues ne dépassait pas, et de beaucoup, celle nécessaire à la décomposition du sulfate. L'expérience des deux creusets, plongés dans la soude, remplit, au contraire, cette condition.

M. Kolb dit aussi que s'il y avait double décomposition entre le sulfure de sodium et la craie, la soude imparfaite-

(1) Nous avons vu que les gaz des foyers des fours à soude renferment ... urs au moins 10 pour 100 d'oxygène.

ment cuite serait plus sulfurée que celle qui est achevée.

Tout en observant que la fusion du sulfure de sodium favorise beaucoup le contact de toutes ses parties avec le calcaire, on remarque cependant que les soudes peu cuites, friables, renferment toujours plus de sulfure de sodium que celles qui sont bien cuites et bien brassées. En les traitant par l'alcool, elles lui abandonnent du monosulfure de sodium en quantités plus considérables; elles fournissent plus facilement des liquides verdâtres, colorés par le sulfure de fer.

En dosant le sulfure de sodium dans les dissolutions des deux espèces de soude, dissolutions faites avec rapidité afin de se mettre autant que possible à l'abri de la formation de sulfure, par voie humide, on constate que les soudes imparfaitement cuites renferment à peu près deux fois autant de sulfure de sodium que les autres.

Si l'on prélève, dans le four à soude, un échantillon au moment où le mélange commence à fondre, et de manière à avoir une masse encore friable, légèrement agglomérée, on trouve souvent que la quantité de sulfure de sodium est huit à dix fois aussi forte que dans la soude ordinaire. Un échantillon pareil a donné une matière saline renfermant environ 53 pour 100 de carbonate et 4,5 pour 100 de sulfure de sodium; ou, sur 100 parties de carbonate, 8,5 de sulfure. Dans la soude bien faite, cette quantité ne dépasse pas 1 pour 100.

Partant de cette considération, que la décomposition du sulfate et du calcaire a lieu en même temps, M. Kolb regarde la double décomposition comme impossible. La réponse à cet argument se trouve implicitement dans ce qui précède. Il en est de même de celui basé sur la possibilité d'obtenir de la soude en remplaçant la craie par l'hydrate ou l'oxyde de calcium. J'ai montré que cet hydrate ou cet oxyde sont préalablement transformés en carbonate; par conséquent, on se trouve dans les mêmes conditions qu'en

employant la craie. Mes expériences prouvent que la craie se décompose après le sulfate et à une température plus élevée. De plus, on sait que la craie donne au moment de sa décomposition de l'oxyde de carbone. Il est donc naturel d'admettre que le dégagement d'oxyde de carbone qui a lieu à la fin de l'opération provient de la décomposition du calcaire.

La réduction du carbonate de sodium, admise par M. Kolb, n'a lieu qu'à une température très-élevée (1), et la quantité d'acide carbonique que renferme la soude brute (2) ne permet pas d'admettre cette réduction, dans les conditions ordinaires de la préparation de la soude. Il faudrait que toute la craie fût préalablement réduite, et les dissolutions de la soude brute renfermeraient une quantité de soude caustique bien supérieure à celle qui s'y trouve. La réduction du carbonate de sodium *peut avoir lieu*, mais ce n'est pas le cas dans les conditions ordinaires.

Comme la soude brute renferme encore de la craie non décomposée, il faut admettre que c'est plutôt la décomposition partielle de la craie que celle du carbonate de sodium qui donne lieu au dégagement d'oxyde de carbone.

LETTRE ADRESSÉE A M. BECQUEREL

PAR M. JACOBI,

Membre de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg.

(Lue à l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg, dans sa séance du 20 février / 4 mars 1846.)

MONSIEUR,

La lettre que vous m'avez fait l'honneur de m'adresser le 20 novembre dernier, et que je n'ai reçue qu'au mois de janvier sui-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 43.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. I, p. 430.

vant, m'a été d'autant plus agréable qu'elle m'offre l'occasion de redresser les erreurs répandues relativement à mon invention de la galvanoplastique, erreurs dans lesquelles on ne serait point tombé si on avait voulu recourir à la date des documents imprimés, connus de tout le monde, ou à ceux moins connus, mais qu'on aurait pu facilement se procurer.

Si je me suis tu jusqu'à présent, si je n'ai élevé aucune réclamation, c'est que j'ai dû compter sur la sanction du temps, devant lequel se rectifient les jugements trop prématurés et s'effacent les intérêts mis en jeu par l'amour-propre ou l'ambition de faire parler de soi; aussi me bornerai-je à vous exposer simplement l'histoire de ma découverte (1).

C'était en été de 1836, qu'étant encore professeur de l'Université impériale de Dorpat, je fis les premières expériences sur les piles de feu M. Daniell. Je m'étais servi d'abord d'une construction semblable à celle recommandée par M. Mullius, dont je joins ici le diagramme. Mais cet appareil n'ayant point rempli mon but, j'en fis construire un autre, décrit dans le tome II du *Bulletin scientifique de l'Académie impériale des Sciences de Saint-Pétersbourg*, p. 60, où se trouve également une lettre adressée à M. Lenz (lue dans la séance du 3 février 1837) et dans laquelle j'avais communiqué à ce savant une série d'expériences exécutées au moyen de cet appareil.

Dans cette lettre se trouve un passage qui a quelque trait à ma découverte, passage pour lequel je renvoie à l'annexe A (2).

Peu de jours après l'envoi de cette lettre, je repris, dans l'intention de faire un autre essai, le cylindre de cuivre appartenant à l'appareil de M. Mullius. Ce cylindre, dont la surface extérieure

---

(1) Je ne m'étendrai pas ici sur les circonstances qui me font rompre aujourd'hui un silence observé religieusement pendant plus de vingt ans. Du reste, on conçoit qu'en face d'un développement aussi glorieux que celui de la galvanoplastie, c'est un devoir impérieux de m'occuper de l'établissement définitif de mes droits d'auteur contre tout empiétement ou partage.

(2) La lettre de M. Becquerel était accompagnée d'annexes en partie manuscrites, en partie imprimées. Quant à ces dernières, il ne serait pas difficile au lecteur de se les procurer. Dans la présente publication j'ai cru devoir les supprimer pour ne pas abuser des pages des *Annales*.

se trouvait recouverte de grains cristallins et poudreux de cuivre, devait être nettoyé pour être recouvert d'une nouvelle membrane. En le soumettant à cette opération, mon assistant en détacha quelques pellicules de cuivre assez grandes, mais minces et fragiles, auxquelles j'étais loin d'abord d'attribuer une origine voltaïque. Je n'avais fait que commencer à m'occuper des piles à cloison, et parmi les nombreuses questions que ces intéressants appareils présentent à la science, je n'étais préoccupé que de les rendre aussi constants que possible et d'une manipulation assez facile pour pouvoir être employés au mouvement des machines électromagnétiques.

Aujourd'hui je ne conçois pas encore que les pellicules dont j'ai parlé m'aient pu faire alors l'impression d'être provenues de ce que le cuivre dont le cylindre avait été confectionné était peut-être mal laminé, ou que l'ouvrier, n'ayant pas eu de cuivre assez épais, aurait doublé les feuilles.

En conséquence de cette impression, je fis venir l'ouvrier et l'interpellai de me dire la vérité, l'accusant de m'avoir mal servi; ce fut sa protestation du contraire qui me fit venir l'idée de décider la question de l'origine de ces pellicules en comparant bien la surface intérieure à la surface extérieure du cylindre. En commençant cet examen, je vis aussitôt quelques traits de lime presque microscopiques, mais exactement correspondants sur les deux surfaces, en creux sur la surface du cylindre, et en relief sur la surface de la feuille détachée.

La galvanoplastique fut le résultat de cet examen minutieux.

Qu'était ce que j'avais appris par cette observation?

1° Que le cuivre est capable d'être réduit en feuilles cohérentes qui se laissent détacher de la planche originale;

2° Que les molécules de cuivre se groupent d'une manière parfaitement régulière, et qu'elles sont assez petites pour remplir les traits les plus déliés qui se trouvent par hasard sur la planche de cuivre servant d'élément négatif.

Restaient encore à connaître les conditions sous lesquelles ce phénomène a lieu; peut-être n'était-ce qu'un jeu du hasard, difficile à reproduire? Depuis 1802 on s'était occupé de la réduction [illegible]taux. En relisant les ouvrages des physiciens à cet égard

(qui se trouvaient justement dans ma bibliothèque), je ne pus découvrir nulle part une remarque analogue. Ce phénomène leur aurait-il échappé? Mon observation me parut intéressante, comme pouvant offrir quelque éclaircissement sur l'agrégation moléculaire des métaux. Peut-être aussi servirait-elle de base à quelque procédé utile.

Je conserve encore le cylindre et les pellicules de cuivre, objets de ma première observation, mais je n'ai pas noté le jour du mois de février 1837 où elle a été faite.

Dans mon journal je trouve qu'au 28 mars 1837 j'avais fait une série d'expériences pour constater la loi connue de Faraday, relative à l'équivalence des atomes, et les effets définis du courant galvanique.

A cet effet je me servis, comme élément positif, du zinc distillé, bien pur; et voulant faire d'une pierre deux coups, je pris comme élément négatif, au lieu d'une feuille de cuivre ordinaire, une planche gravée, ayant servi à imprimer mes cartes de visite. En deux jours et demi il s'était réduit 291 grains de cuivre et dissous 305 grains de zinc, de manière qu'en employant le zinc distillé il n'y avait eu qu'une perte de 3 pour 100 comparée au calcul.

Cette expérience ayant bien réussi d'un côté, il n'en fut pas ainsi de l'autre. Je ne parvins pas à bien détacher de la planche gravée la feuille qui avait été réduite dessus, et je n'obtins qu'avec peine quelques fragments de cette feuille dont le plus grand contenait néanmoins très-nettement l'empreinte en relief de mon nom.

Ce fragment, je le destinais à vous être présenté en 1837. Le général Bazaine, du corps des ingénieurs, votre compatriote, retournant en France vers la fin de cette même année pour rétablir sa santé, s'était chargé de remettre en vos mains, monsieur, ledit fragment, accompagné d'une lettre de moi. Je suppose que vous n'avez reçu ni l'un ni l'autre. Le général Bazaine s'étant rendu, je crois, immédiatement dans le midi de la France, aura été empêché, par la maladie dont il mourut bientôt après, de s'acquitter de ma commission. Quoique je n'aie pas gardé copie de la lettre que j'avais pris la liberté de vous adresser, je me souviens de vous

avoir écrit qu'il serait presque superflu de vous détailler le procédé par lequel j'avais obtenu ce fragment, et que, pour reproduire des empreintes semblables, il suffirait à un savant tel que vous, monsieur, de savoir que c'est par la voie galvanique qu'elles peuvent être obtenues.

Dernièrement encore je me suis rappelé qu'un autre de vos compatriotes depuis longtemps au service de la Russie, occupant dans le génie une des plus hautes places, et jouissant de la confiance de notre auguste souverain pour tout ce qui concerne les constructions, je me suis rappelé, dis-je, que mon illustre collègue, le lieutenant général Destrème, était présent lorsque jai confié à M. Bazaine les pièces dont j'ai parlé.

A ma demande, M. Destrème m'a adressé une lettre que je prends la liberté de vous envoyer en original (*voir* l'annexe B). Au reste, il est possible que Mme Bazaine, qui habite Paris et qui probablement est connue de plusieurs de vos collègues de l'Académie, ait de même connaissance de l'envoi que je vous avais adressé par l'entremise de son mari. Je citerai encore, comme témoins des premiers résultats obtenus en 1837 à Dorpat, quelques-uns de mes anciens collègues, savoir : M. le professeur Claus, de l'Université de Casan, connu par sa découverte récente d'un nouveau métal nommé *ruthen*, et M. le professeur Hoffmann, actuellement colonel du corps des ingénieurs des mines.

La direction spéciale que j'avais donnée à mes recherches scientifiques et mes occupations comme professeur de l'Université de Dorpat ne m'avaient pas permis de poursuivre avec le degré d'énergie nécessaire mes premiers aperçus sur la galvanoplastique.

Quoique j'eusse entrevu bientôt le côté utile de ma découverte, je craignais néanmoins que les recherches pénibles qu'elle exigerait probablement (pour être poussée à une certaine perfection) ne me détournassent de mon but principal. Puis je ne voulais la présenter pour en prendre date qu'après avoir obtenu des résultats plus prononcés et palpables. Ajoutez à cela qu'un ordre de S. M. l'Empereur m'ayant fait passer, au mois de septembre 1837, de Dorpat à Saint-Pétersbourg, ce changement de résidence et les travaux pratiques (sur les machines électromagnétiques) auxquels je me livrais, et les recherches scientifiques qui devaient

précéder ces travaux ne furent non plus favorables au développement de ma découverte. A présent je sais bien qu'il n'aurait pas fallu beaucoup de moyens pour accélérer ce développement, mais que faire? J'avoue que, pas uniquement les circonstances graves dont j'ai parlé, mais peut-être plus encore quelques circonstances futiles, et je dirai quelques vues théoriques particulières dont j'étais prévenu, m'avaient empêché d'obtenir plus tôt les résultats entièrement satisfaisants. Ce ne fut donc qu'au mois de septembre 1838 que j'obtins enfin une bonne copie galvanique d'une planche de cuivre gravée, qui avait environ 5 pouces de long sur 3 $\frac{1}{2}$ pouces de large; cette plaque est la première copie d'une plaque gravée au burin qui ait jamais été produite au moyen de la galvanoplastique, et c'est elle que le secrétaire perpétuel de l'Académie impériale des Sciences, M. Fuss, a eu la bonté de présenter à ce corps savant dans la séance du 5/17 octobre 1838.

L'annexe C contient une copie de la Note imprimée dans le tome IV, p. 368, du *Bulletin scientifique*, relative à ma découverte.

Cette même Note est réimprimée dans la *Gazette allemande* de Saint-Pétersbourg du 30 octobre/11 novembre 1838.

M. d'Ouvarov, Ministre de l'Instruction publique et Président de l'Académie, ayant entrevu aussitôt l'importance de mon procédé et accepté gracieusement l'hommage de la planche dont j'ai parlé, s'empressa de la porter sous les yeux de l'Empereur en l'accompagnant d'une Note explicative.

Plus tard, M. le Ministre fit rédiger un article plus détaillé et plus à la portée de tout le monde qui fut imprimé en langue russe dans la *Gazette russe* de Saint-Pétersbourg du 24 décembre 1838/5 janvier 1839. La traduction de cet article, imprimée dans la *Gazette allemande* de Saint-Pétersbourg du 29 décembre 1838/10 janvier 1839, est annexée sous la lettre D. Des extraits plus ou moins intelligibles de ces deux articles (C et D) ont été reproduits dans les journaux allemands, anglais et français (*Débats*, 11 février 1839), avec la rapidité de communication qui caractérise notre siècle.

Vous conviendrez, monsieur, qu'en lisant les originaux ces articles n'offrent rien d'obscur ni de vague pour ceux qui sont un

peu initiés aux théories ou aux manipulations du galvanisme, au point même qu'ils peuvent suffire pour mettre le lecteur en état de reproduire mes expériences. Si néanmoins M. Boquillon prétend que ces articles soient complétement inintelligibles pour lui, et si dans divers passages du *Mechanics Magazine*, où l'histoire de l'invention de la galvanoplastique est discutée, en éliminant presque entièrement mon nom, on prétend que mes publications à cette époque n'ont pas été « d'*exacts statements* » mais seulement des « *vagues annoncements*, » vous conviendrez, monsieur, qu'à moi n'en est pas la faute, mais bien à ces messieurs qui auraient dû recourir à la source, ou suivre d'abord quelque cours élémentaire de galvanisme, afin d'y puiser les connaissances nécessaires à toutes les applications pratiques.

Il est reçu généralement, et votre Académie a prononcé plus d'une fois que c'est la date de la publication ou de la présentation qui donne uniquement à l'auteur le droit de priorité d'une découverte ou invention. Ce principe établi, il m'est défendu de parler de 1837 comme de l'époque de ma découverte. Il me faut subir les fâcheuses conséquences des circonstances déjà mentionnées en ne prenant date que le 5/17 octobre 1838. Or, mes droits seront établis avec la plus parfaite légitimité, à moins que ceux qui prétendent avoir fait l'invention de la galvanoplastique plus tôt que moi ou en même temps ne puissent appuyer leurs prétentions sur des documents égaux en poids à ceux que j'ai produits moi-même. Je dis qu'il faudrait prouver qu'un document relatif à l'invention de la galvanoplastique aurait été publié avant le 5/17 octobre 1838, ou enregistré avant cette date dans les actes d'une Société savante ou d'une autre corporation constituée formellement et jouissant d'une autorité publique. J'ajoute qu'en me servant du terme *galvanoplastique*, j'entends le procédé ou l'art de reproduire, au moyen du galvanisme, des objets en métal parfaitement semblables, jusqu'aux traits les plus déliés, ou présentant le rebours exact des moules ayant servi d'original. En un mot, la galvanoplastique pourra se définir comme étant l'art de la fonte à froid au moyen du galvanisme.

D'après l'exposé des faits qui précèdent, j'ai toute confiance en l'impartialité de l'illustre savant auquel s'adresse ma réclama-

tion, et ne doute point qu'il ne s'empresse à lui donner la publicité nécessaire, afin que dans un laps de temps convenable des réfutations puissent être faites s'il y a lieu, et que, sur leur plus ou moins de valeur, ma prétention de priorité soit définitivement jugée.

Je m'abstiendrai de toute réflexion au sujet des droits prétendus de M. Spencer à cette invention; les sept mois d'avance que j'ai sur lui sont plus persuasifs que l'éloquence du meilleur orateur.

Mes premiers essais ayant été couronnés de succès, je m'empressai d'accélérer autant que possible le développement ultérieur de mon procédé. A cet effet il n'y avait qu'à aborder les questions qui se présentent naturellement, parce que c'est précisément d'elles que dépend l'étendue des applications utiles dont la galvanoplastique peut être susceptible. J'énoncerai en peu de mots les progrès auxquels je parvins dans les premiers mois de 1839.

1° Le cuivre, de même que plusieurs métaux négatifs, savoir le platine, l'or, l'argent, ayant servi jusque-là comme moules, l'emploi utile du plomb et de plusieurs alliages fusibles fut de même constaté.

En employant le cuivre jaune comme moule, la forte adhérence des planches galvaniques ne permet pas de les en détacher.

2° L'introduction de l'électrode positif. Elle fut occasionnée par la réflexion qu'en pratique beaucoup de cas se présenteraient où l'emploi d'une barre de zinc plongeant dans une membrane remplie d'eau acidulée aurait beaucoup d'inconvénients.

3° Emploi des substances non conductrices comme moules, savoir : cire stéarine, plâtre, bois, papier, etc., etc. Je me servis d'abord de différentes poudres métalliques comme on les trouve dans le commerce; j'en recouvris les moules pour avoir de cette manière une couche conductrice. Préalablement un conduit métallique avait été attaché à ces moules. Les poudres métalliques n'ayant pas donné des résultats bien satisfaisants dès qu'il s'agissait d'objets délicats à reproduire, un heureux hasard me conduisit à l'usage bien supérieur du plombagine (graphite). (Voir *Bulletin scientifique*, vol. X, p. 266.) Ce sont là, il me semble, les principaux points, et pour ainsi dire les bases de la galvano-

plastique considérée comme art utile, bases qui furent ainsi établies dès le commencement de 1839. Ce qui a été ajouté depuis se borne aux petits détails de la mise en pratique de mon procédé et à ce genre de perfectionnement qui est une suite naturelle des applications qu'on en a faites depuis, et particulièrement de celles faites sur une très-grande échelle. *De ces applications aussi intéressantes que fécondes en résultats je ne parlerai pas ici.* Je signalerai néanmoins une circonstance particulière qui n'a pas peu contribué à étendre le domaine de la galvanoplastique, en attirant en même temps sur elle l'attention de notre gouvernement éclairé. Dès le commencement de 1839, elle a pu rendre d'immenses services dans la fabrication des billets de banque et d'autres papiers publics.

Ayant eu l'intention de publier le *Traité élémentaire de galvanoplastique* qui a paru au mois de mars 1840, traité qu'on a jugé digne d'être traduit en plusieurs langues, je n'ai fait au préalable aucune publication, me réservant d'insérer dans cet ouvrage un exposé détaillé de tous les développements inclus. Une seule lettre (1), du mois de juin 1839, adressée à M. Faraday, a paru dans le *Philosophical Magazine*, et cette lettre n'a été publiée qu'en anglais; mais ayant en mains une copie du texte allemand, j'ai pu me convaincre que les traductions anglaises et françaises n'avaient subi aucune altération.

Si donc vous trouvez, monsieur, qu'il y ait dans le passage de cette lettre relatif à l'application de l'électrode positif quelque légère ambiguïté, je ne puis ne pas être de votre avis. Cette ambiguïté consiste, ce me semble, en ce que je n'ai pas dit que le moule ou original dont il s'agit de faire une copie remplace l'électrode négatif et doit être réuni, comme on le fait ordinaire-

(1) Autant que je me souviens, cette lettre avait été accompagnée de plusieurs échantillons de médailles, etc., en galvanoplastie. J'y avais joint, entre autres, en titre de curiosité, une planche gravée à laquelle le dépôt de cuivre galvanique s'était attaché si fortement, qu'il fut impossible de séparer les deux planches, qui paraissaient comme fondues ensemble. Dans une discussion qui avait eu lieu en 1840 à Glasgow, à la réunion de l'Association Britannique, je fus obligé de relever la mauvaise foi avec laquelle M. Spencer a voulu se servir de ce fait curieux au préjudice de mes droits

ment, au zinc de la batterie. Le but dans lequel j'avais écrit me sert peut-être d'excuse. Il ne s'agissait pas de faire une spécification de brevet, cette lettre était adressée à un illustre savant de la part duquel il n'y avait à craindre aucun malentendu, aucune interprétation qui, manquant de justesse, n'aurait pu être que forcée. Au reste, l'emploi de l'électrode positif est amplement expliqué dans mon *Traité de galvanoplastique* de 1840, dont je prendrai la liberté de vous offrir un exemplaire dès qu'une occasion de vous l'expédier se présentera.

Quant à mes autres travaux relatifs à l'électro-métallurgie, il ne m'a pas encore été possible de les mettre en détail sous les yeux du public. Je dirai cependant que dès 1840 j'étais parvenu à produire des plaques et médailles en or pur, en me servant d'une solution de chlorure d'or comme liquide, du platine ou de l'or comme électrode négatif, et de l'or ou d'un alliage d'or et d'argent comme électrode positif. Des masses assez considérables et parfaitement malléables d'or galvanique produites par ce procédé se trouvent déposées dans les collections de l'Hôtel impérial de la Monnaie de Saint-Pétersbourg; aussi ai-je présenté une médaille en or galvanique à la section de Chimie de l'Association Britannique, qui avait siégé à Glasgow en 1840. A l'occasion de la visite de S. M. le roi de Prusse à Saint-Pétersbourg en 1842, l'Académie fit hommage à cet auguste souverain d'un tableau *ex-voto* en or pur, produit de même au moyen de la galvanoplastique et au sujet duquel l'annexe E contient quelques détails.

Quant à l'argent, la réduction en pièces cohérentes et malléables ne m'avait réussi que dans un cas où j'avais employé la solution de chlorure d'argent dans l'ammoniaque en me servant, pour opérer la décomposition de ce liquide, d'une action extrêmement lente. Je n'ai pas poursuivi ce procédé, qui me parut offrir quelques dangers encore, à cause de l'ammoniure d'argent qui se formait en même temps. Aussi perdit-il son intérêt par l'introduction des cyanures qui fut connue peu de temps après : très-heureuse invention, qui a étendu considérablement le domaine de la galvanoplastique. A l'annexe E, vous trouverez quelques mots relatifs à une plaque quadrangulaire en argent galvanique, 13 pouces de long sur 9 pouces de large, pesant $3\frac{1}{4}$ livres, plaque dont l'Académie fit hommage à son illustre

Président à l'occasion du vingt-cinquième anniversaire de son entrée en fonctions. Il a fallu environ neuf jours pour précipiter cette masse considérable d'argent au moyen d'un électrode positif du même métal.

Quoique j'aie dit qu'il me fût pénible d'entrer dans des discussions de priorité, j'ai cru néanmoins devoir m'étendre assez dans cette lettre pour amener enfin un arrêt définitif sur cette question. A la vérité, dans de pareils débats où l'amour-propre est mis en jeu, il y a toujours une chance dangereuse de compromettre son propre caractère. Cependant, puis-je renoncer aux titres honorables qui s'attachent à ce progrès et priver mon pays de ces titres en les voyant partagés? Le gouvernement aussi a contribué beaucoup à étendre le domaine des applications utiles du galvanisme. Ce n'est pas seulement par la galvanoplastique, mais encore par les autres travaux qu'il m'a été permis de faire, que les voies de l'industrie ont été ouvertes à ces forces remarquables qui jusqu'alors n'avaient été confinées que dans les laboratoires et les cabinets des savants. Aussi le titre que je réclame et celui qui m'est le plus cher, c'est d'avoir fait connaître aux ateliers des artisans et des artistes l'utilité des forces galvaniques.

Je suis, etc.

Saint-Pétersbourg, mars 1846.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES DIFFÉRENTES ESPÈCES DE TERRES; SON INFLUENCE SUR LES PLANTES. OBSERVATIONS CRITIQUES SUR LA DÉTERMINATION DE LA CHALEUR SPÉCIFIQUE (1);

PAR M. LÉOPOLD PFAUNDLER,
Professeur à Inspruck.

Traduit de l'allemand par M. E. FELTZ.

But de ces recherches.

On peut regarder la détermination de la chaleur spécifique des différentes terres comme un travail inutile, sous

(1) *Annales de Poggendorff*, t. CXXIX, p. 103.

prétexte que la composition variée et chimiquement indéfinissable de ces terres s'oppose à l'étude de toute espèce de loi à cet égard.

Je n'ai nullement eu l'intention de déterminer les lois qui existent entre la composition chimique et la chaleur spécifique des terres, ni de les vérifier; ce problème a été résolu à peu près complétement par les travaux de MM. Regnault, Neumann, Kopp, etc., sur la chaleur spécifique des combinaisons chimiques. J'aurais plutôt fait le contraire et calculé la chaleur spécifique des terres d'après leur composition, si la détermination directe ne conduisait pas plus sûrement et plus vite au même but.

Le but de mes recherches était tout différent, comme je vais l'expliquer.

Les phénomènes de la végétation nous apparaissent comme une belle page du mouvement circulaire de la matière, quoique certaines de leurs phases ne nous soient qu'imparfaitement connues. Liebig a prouvé que les substances qui font partie du tissu des plantes se divisent en deux groupes : d'un côte les éléments que la plante trouve en quantités toujours égales et toujours suffisantes dans l'atmosphère, de l'autre les substances qui proviennent du sol et dont la composition varie. Depuis que ces faits sont connus, on est tout porté à attribuer les différences que l'on constate dans le développement des plantes aux variations de la composition chimique du sol.

On a cru que dans des conditions climatériques semblables, des terres fournissant à la plante la même nourriture peuvent donner naissance à une végétation identique. Toute modification dans la végétation devait donc être la suite d'une différence dans la composition chimique du sol.

Cette théorie fut confirmée très-souvent, soit par des essais de culture, soit par des observations faites par des botanistes. On a constaté que certaines plantes croissent exclusivement sur un sol riche en calcaire, d'autres sur des

sols complétement privés de chaux; on a aussi observé l'existence de formes parallèles d'une même espèce sur des sols chimiquement différents.

Cette théorie fut si bien acceptée par presque tout le monde, qu'on expliqua bientôt, par la nature du sol, tous les phénomènes qui se rapportent au développement des plantes. Cependant des observateurs plus prudents reconnurent toute l'insuffisance de cette explication et cherchèrent la cause des phénomènes observés dans les différences physiques de terres de composition égale ou analogue.

On n'attribua d'abord qu'une importance secondaire à ces différences physiques, dans lesquelles on ne voyait que les causes des différences chimiques. Un grand état de division, par exemple, favorise la décomposition et la dissolution des parties. Cependant ce ne sont là que des actions secondaires qui rentrent dans la classe des conditions mécaniques et qu'il est facile de distinguer des propriétés physiques.

Il résulte d'un grand nombre d'expériences faites pendant plusieurs années, avec beaucoup de soin par M. A. Kerner, professeur au Jardin botanique d'Inspruck, que la composition chimique du sol, quoique très importante, n'exerce pas sur le développement de la plante l'influence caractéristique qu'on lui avait attribuée. Un grand nombre de plantes ne sont pas aussi exclusives qu'on le pense dans le choix de leurs aliments; ainsi elles absorbent à la place d'une certaine quantité de magnésie une quantité correspondante de chaux, sans pour cela éprouver un changement notable; d'un autre côté, une petite variation dans la constitution physique du sol peut affecter d'une manière très-sensible leur développement.

On peut prévoir ces faits, si l'on remarque que le mouvement circulaire de la matière présente une relation intime de cause à effet avec le mouvement circulaire des forces auxquelles la matière doit son mouvement.

Il ne suffit pas que le sol contienne les parties minérales qui constituent les cendres des végétaux, il faut qu'il y ait une force capable de les faire monter dans la plante. Comme ces parties minérales sont généralement peu solubles et qu'elles ne sont absorbées par la plante qu'à l'état de dissolution très-étendue, la plante doit soulever une grande quantité d'eau. Ceci n'est possible que par la consommation d'une certaine quantité de travail exigeant à son tour une quantité équivalente de chaleur. Une partie seulement de l'eau soulevée retombe dans l'intérieur de la plante et reforme ainsi de la chaleur; le reste de l'eau s'évapore à la surface des feuilles.

Cette dernière portion enlève donc à la plante toute la quantité de travail qu'elle avait emmagasinée en s'élevant; de plus elle enlève une nouvelle quantité de chaleur, celle qui s'échappe à l'état latent avec la vapeur d'eau. L'explication de l'élévation des liquides par les forces capillaires ou endosmotiques n'est pas en contradiction avec celle que je viens de donner; elle nous montre le phénomène dans ses détails, elle nous apprend de quelle manière s'effectue la transformation de la chaleur en travail. Le résultat final n'en est pas moins le même, savoir que la plante ne peut s'assimiler les parties minérales qu'en consumant de la chaleur.

Il est facile de voir que pour s'assimiler les autres substances dont elle se nourrit, la plante a de même besoin de chaleur.

La formation des substances végétales combustibles, considérée dans son ensemble, n'est qu'un phénomène de réduction. Le carbone, qui joue le principal rôle dans ces phénomènes, passe de son état d'oxydation le plus élevé dans des combinaisons plus pauvres en oxygène. Le phénomène de réduction a exigé l'absorption d'une quantité de chaleur égale à celle qui devient libre pendant la combustion du bois. La nutrition des plantes exige donc dans toutes ses parties une consommation de chaleur.

On a reconnu depuis longtemps le rôle important de la chaleur parmi les conditions nécessaires à la végétation, quoiqu'on n'ait pas encore examiné ses effets au point de vue de la théorie mécanique de la chaleur.

Pour étudier l'influence de la nature du sol sur la végétation, en dehors des autres conditions, on a cherché à éliminer l'influence de la chaleur. On choisissait des emplacements où deux sols différents étaient exposés aux mêmes sources de chaleur. On faisait, par exemple, des observations sur des sols différents à la même altitude et avec la même exposition, ou mieux encore sur deux parcelles voisines, dans les jardins botaniques, en constituant des sols artificiels. Malgré ces précautions, les résultats ne furent pas nets; les mêmes plantes prospèrent souvent sur des sols complétement différents, et l'on a constaté des différences même lorsque le sol fournissait à la plante les mêmes substances.

On peut montrer que *dans ces conditions il n'y avait pas égalité dans les quantités de chaleur*. Si dans ces essais la température de l'air est restée la même des deux côtés, il n'en est pas de même de celle du sol ; la température du sol dépend en effet de sa chaleur spécifique, de son pouvoir conducteur intérieur et extérieur, du pouvoir absorbant de sa surface pour la chaleur et la lumière. Quand même la température du sol resterait la même, il n'en résulterait pas du tout que les quantités de chaleur transmises à la plante soient les mêmes.

On a constaté que le développement de certaines espèces de plantes dépend principalement des quantités de chaleur qui leur sont transmises, tandis que d'autres n'ont besoin pour vivre que de ne pas dépasser certaines limites de température comprises entre un maximum et un minimum donnés. Les propriétés physiques du sol, surtout la chaleur spécifique et la conductibilité, exercent la plus grande influence sur ces deux conditions. Leur influence doit être

surtout grande sur les plantes qui n'atteignent qu'une faible hauteur, parce que dans ce cas la chaleur venue du sol est une plus grande fraction de la chaleur totale.

Si l'on veut mener à bonne fin l'étude de la végétation des plantes, qui offre certainement de grandes difficultés, si l'on veut donner aux recherches une base exacte, il faut nécessairement tenir compte des propriétés physiques du sol. La question même de savoir si l'influence de ces propriétés est assez importante pour qu'on ait besoin d'en tenir compte nécessite avant tout des expériences. Nous ne pourrons juger de l'importance de la chaleur spécifique du sol que quand nous saurons de combien diffèrent entre elles les chaleurs spécifiques des différents sols.

J'ai fait dans ce but quelques déterminations de la chaleur spécifique de diverses espèces de terres, mises à ma disposition par M. le professeur Kerner.

Comme les déterminations de ce genre ne se présentent pas souvent et que chaque expérimentateur emploie pour ainsi dire des appareils différents, je vais décrire la méthode que j'ai suivie, dans l'espoir de rendre service à ceux qui voudront s'occuper de recherches analogues.

Méthode de détermination.

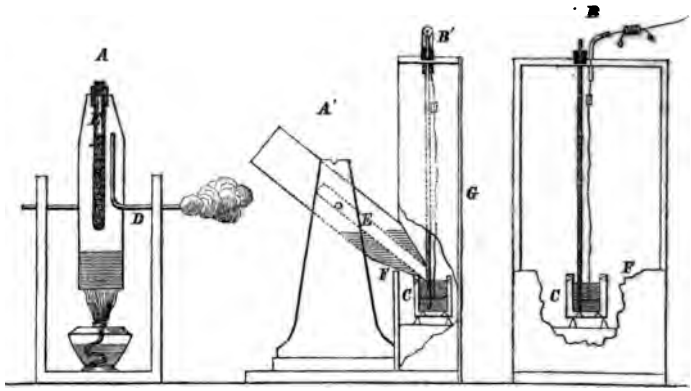
J'ai choisi la méthode des mélanges et je me sers d'un appareil imaginé par M. Regnault. J'y ai apporté quelques légères modifications qui l'ont rendu d'un emploi plus facile pour le genre particulier de recherches dont je m'occupe.

A et A′ (*fig.* 1, p. 254) sont deux coupes, de face et de profil, de l'étuve. Elle consiste en une boîte de fer-blanc dans la partie supérieure de laquelle on fixe à l'aide d'un bouchon l'éprouvette E destinée à recevoir le corps.

Dans l'appareil de M. Regnault cette éprouvette est remplacée par un cylindre de laiton fixé à la boîte. L'éprouvette présente l'avantage de permettre de déterminer le poids de

la substance tombée dans le calorimètre, en pesant l'éprouvette avant et après le déversement. La transparence de

Fig. 1.



l'éprouvette est aussi avantageuse; la faible conductibilité du verre nécessite, il est vrai, un plus long échauffement, mais c'est là encore un avantage puisqu'elle diminue l'influence perturbatrice exercée par le bord de l'éprouvette sur la substance et sur l'eau du calorimètre. L'appareil est chauffé par une lampe à alcool, la vapeur remplit complétement la boîte et s'échappe dans l'air par le tube D qui sert en même temps à supporter l'appareil. La partie opposée de l'axe de suspension n'est pas creuse. J'ai constaté par des expériences directes qu'un thermomètre placé dans l'intérieur de l'éprouvette prend la température de la vapeur d'eau en moins de trente-cinq minutes, si l'on a soin d'entourer de coton la partie supérieure de l'appareil. J'ai de même constaté que la résistance que présente à la vapeur le passage à travers le tube D n'influe pas d'une manière appréciable sur sa température. Il n'est donc pas nécessaire de placer un thermomètre dans la substance; la table des points d'ébullition de l'eau, pour les diverses hauteurs barométriques, suffit pour déterminer la température.

La seconde partie de l'appareil, B et B′, consiste en une

armoire de bois fermée d'un côté par une plaque de verre C, de l'autre par une planche de bois jusqu'à la hauteur F; dans cette caisse se trouve un calorimètre ordinaire. Le vase cylindrique intérieur à minces parois a 47 millimètres de diamètre sur 70 millimètres de hauteur. Pour des raisons faciles à comprendre, je me servais d'une quantité d'eau aussi petite que possible (environ 100 grammes); d'un autre côté, le réservoir du thermomètre devant être plongé dans l'eau, il fallait donner au vase une certaine hauteur. Je n'ai donc pu choisir les dimensions les plus favorables en surface et en volume. Le vase extérieur était plus large et plus profond. Les deux reposaient sur des tranches de liége.

Le thermomètre fixé au couvercle de l'armoire a été construit par M. Fastré, à Paris : c'est un excellent instrument à divisions arbitraires, dont douze valent à peu près 1 degré centigrade. Il est facile de lire $\frac{1}{120}$ de degré. J'ai vérifié à différentes reprises son zéro, pendant la durée des expériences; il est resté constant (à la division 24,7). Comme l'échelle de ce thermomètre ne monte qu'à 40 degrés centigrades, j'ai déterminé la valeur du degré en le comparant soigneusement avec un thermomètre étalon (de M. Fastré) que j'avais étudié comparativement avec deux thermomètres de M. Regnault au Collége de France. Naturellement je reprenais chaque fois les deux points fixes de cet instrument, dont la tige était parfaitement calibrée.

On ne trouvera pas ces précautions superflues, si l'on considère que l'exactitude et la sensibilité de nos thermomètres sont les seules limites de la précision que l'on peut atteindre dans les déterminations de la chaleur spécifique.

Le calorimètre contient, outre le thermomètre, un agitateur consistant en une plaque de laiton très-mince, percée de trous et à bords redressés. Un fil de soie guidé par un tube de verre fixé dans le couvercle sert à le mouvoir de bas en haut et de haut en bas. Le mouvement est commu-

niqué par un mouvement d'horlogerie qui permet d'accélérer ou de ralentir la marche de l'agitateur, dont on peut ainsi régler la course. On voit que la disposition de mon appareil diffère de celle de l'appareil de M. Regnault, en ce que dans le mien le calorimètre reste immobile et qu'on déplace l'étuve pour faire tomber la substance dans l'eau. Cette disposition a l'avantage de permettre une agitation mécanique plus régulière et beaucoup moins fatigante; elle dispense ainsi du besoin d'un aide.

On peut approcher et éloigner très-rapidement l'étuve sans risquer de verser de l'eau, comme cela a lieu quelquefois lorsqu'on déplace trop vite le calorimètre. Enfin, on n'a pas besoin d'interrompre l'agitation de l'eau et les lectures des températures, ce qui est inévitable lorsqu'on déplace le calorimètre.

On lit la température sans lunette, à travers la lame de verre qui fait écran; on en couvre même la partie inférieure par une feuille de carton pour éviter l'échauffement du calorimètre par le corps de l'observateur. Voici comment se fait l'expérience.

On retire l'éprouvette E du bouchon qui la maintient, on la nettoie et on la remplit à peu près à moitié de la substance à essayer. On la place ensuite dans une étuve à eau bouillante, jusqu'à ce que le poids reste constant. (Lorsque la dessiccation peut se faire en une heure, l'appareil A sert lui-même d'étuve; la quantité d'eau qu'il contient ne permet pas d'aller au-delà d'une heure.) Après la dessiccation on pèse de nouveau et l'on obtient ainsi le poids de l'éprouvette, plus celui de la substance sèche. On place ensuite l'éprouvette dans l'étuve A, on ferme son ouverture à l'aide d'un bon bouchon de liége, on recouvre d'une couche de coton et on la laisse exposée à la vapeur d'eau pendant près d'une heure. Pendant ce temps, l'appareil est éloigné du calorimètre dont un écran le sépare complétement. On remplit en attendant le calorimètre d'eau ayant

séjourné pendant longtemps dans le cabinet d'expériences dont elle a à peu près pris la température; on mesure l'eau à l'aide d'un flacon jaugé. On choisit la quantité d'eau de manière que la valeur totale en eau du calorimètre, de la partie du thermomètre immergée et de l'agitateur soit égale à 100 avec l'eau. Quelques minutesavant le commencement des observations on met en marche le mouvement d'horlogerie; quelques instants après on commence les lectures du thermomètre. Une pendule frappe de vingt en vingt secondes. On note la température au commencement et à la fin de dix intervalles de vingt secondes. Entre deux lectures on observe la hauteur barométrique; quelques secondes avant le dixième signal, on approche rapidement l'appareil A du calorimètre, on éloigne le couvercle et le bouchon, et on fait tomber la substance dans l'eau au moment où la pendule sonne pour la dixième fois.

La marche du thermomètre est très-lente avant l'introduction de la substance dans le calorimètre; la température prise quelques secondes avant le dixième signal est exactement la même qu'au moment où le corps tombe dans le calorimètre. Après l'immersion du corps, on note les températures de vingt en vingt secondes jusqu'au maximum de température; on continue encore les lectures jusqu'à ce que les différences soient devenues égales.

Enfin on pèse l'éprouvette après l'avoir soigneusement essuyée au dehors; en retranchant ce nouveau poids du dernier, on a le poids de la matière tombée dans le calorimètre.

Il faut avoir soin, au moment où l'on renverse l'étuve, qu'aucune portion de celle-ci ne vienne à toucher le calorimètre ou l'eau qu'il contient. On empêche cet accident en fixant une bande de liége à une hauteur convenable sur la planche F.

On ne peut pas placer toutes les substances directement

dans l'éprouvette. Les terres légères, sous forme de poussière, surnagent pendant quelques instants à la surface de l'eau avant de se mouiller et de tomber au fond.

Les terres riches en humus et la tourbe ne s'enfoncent pas du tout et exigent des dispositions particulières. Pour remédier à cet inconvénient, je coupais dans une feuille d'étain des bandes de 30 millimètres de large sur 50 millimètres de long ; j'enroulais ces bandes autour d'un crayon, et il suffisait alors de replier l'une des extrémités pour former une boîte cylindrique. J'introduisais le tout dans un tube de verre de 40 millimètres de long, ouvert aux deux bouts, puis je retirais le crayon et je le remplaçais par la substance que j'avais soin de comprimer assez fortement.

On replie enfin les bords supérieurs des feuilles et on retire le cylindre plein du tube de verre; on obtient ainsi facilement des morceaux suffisamment solides dont on peut placer de six à neuf dans l'éprouvette.

On pèse préalablement la feuille d'étain employée, afin de pouvoir déterminer sa valeur en eau.

Lorsque les substances sont très-légères, cette manière d'opérer est insuffisante. J'introduisais alors ces substances dans de petites boîtes cylindriques de laiton très-mince, entrant exactement dans l'éprouvette et ayant une hauteur égale à leur diamètre. On les fermait à l'aide de couvercles du même métal; on pouvait en introduire cinq ou six dans l'éprouvette. Elles sont d'un emploi plus commode que les cylindres en feuilles d'étain.

Ces boîtes, en tombant dans le calorimètre, faisaient quelquefois sortir quelques gouttes d'eau, ce qui n'arrive jamais dans les circonstances ordinaires; j'empêchais cette projection en élevant un peu le calorimètre (1).

On peut éliminer en même temps deux autres causes d'erreur : l'une d'elles consiste dans l'absorption d'une

(1) En certains cas il est plus commode de sortir l'étuve de son support roulant à la main.

certaine quantité de chaleur par la dissolution des sels contenus dans les terres; l'autre, plus considérable, tient au développement de chaleur qui se produit pendant que le corps se mouille.

En remplaçant l'eau du calorimètre par de l'essence de térébenthine, la première de ces erreurs est éliminée; mais on ne peut la déterminer parce que la chaleur dégagée pendant que la térébenthine mouille le corps diffère de celle qui se dégage dans le cas de l'eau. Pour apprécier la grandeur de la première erreur, j'ai réuni sur un filtre la terre employée à une expérience; après l'avoir séchée, je recommençais une nouvelle détermination. J'obtins ainsi deux nombres presque égaux dont les différences tombent dans les limites des erreurs d'observation (1).

Je crus d'abord pouvoir éliminer l'erreur due à l'imbibition par l'emploi des boîtes en laiton. Si on les plonge dans l'eau sans les chauffer après les avoir remplies de substances, il n'y entre que fort peu ou même pas du tout de liquide. Mais lorsqu'elles ont été préalablement chauffées à 100 degrés centigrades, il s'y introduit par aspiration une certaine quantité d'eau, puisque l'air s'est brusquement réduit d'un quart de son volume. L'eau ainsi aspirée se répand par capillarité dans toute la masse et met en liberté toute la chaleur d'imbibition. Ainsi l'erreur n'est pas éliminée, l'eau introduite contribue d'un autre côté à l'exactitude des déterminations en favorisant l'établissement de l'équilibre de température.

J'élimine ces deux erreurs en même temps par un essai préliminaire fait avec une quantité égale de substance à la même température que l'eau. Dans ce but, je plaçais l'éprouvette pleine dans le calorimètre pendant une heure au moins, j'observais ensuite la marche de la température

(1) En réalité on devrait aussi tenir compte de la chaleur spécifique des sels dissous et de leur poids. Mais il est facile de voir que l'influence de ces causes d'erreur est infiniment petite.

en faisant fonctionner l'agitateur; je vidais ensuite la terre dans l'eau (naturellement sans toucher le verre avec les doigts) et j'observais de nouveau la marche du thermomètre.

L'échauffement produit par une quantité moyenne de 20 grammes variait de 0,1 à 2,0 divisions, c'est-à-dire de 0,01 à 0,16 degrés centigrades environ. Je retranche chaque fois la valeur ainsi trouvée du maximum calculé. On ne fait ici qu'une seule hypothèse; on admet que les quantités de chaleur dues à l'imbibition restent les mêmes, que la substance soit chaude ou froide; évidemment cette hypothèse n'est pas parfaitement exacte; dans tous les cas les différences doivent être excessivement petites.

Méthode de calcul.

La manière de calculer les expériences ne peut varier que par la méthode que l'on suit pour faire les corrections nécessaires par suite de la déperdition de chaleur du calorimètre. De toutes les méthodes de correction indiquées, celle de M. Regnault me paraît la plus sûre et la plus exacte.

J'ai eu le bonheur de me familiariser avec cette méthode sous la direction même de M. Regnault, à l'occasion de ses travaux encore inédits sur l'équivalent mécanique de la chaleur. Les raisons avancées par M. Pape pour la combattre n'ont pu me la faire abandonner. Je vais donner une description aussi complète que possible de cette méthode; elle en fera de nouveau ressortir l'excellence.

Dans chaque essai on peut distinguer trois périodes. La période initiale comprend un certain nombre d'intervalles (cinq ou dix, d'un tiers de minute chacun), pendant lesquels le calorimètre est exposé seulement aux influences de la tem[illegible]ure du milieu ambiant. La période moyenne [illegible] intervalles depuis l'introduction du corps [illegible]mètre jusqu'à la température maximum, *plus*

quelques autres intervalles, jusqu'à ce que les différences entre deux lectures consécutives restent constantes. La période finale embrasse encore cinq à dix intervalles (1).

Soient t la température moyenne de la période initiale, v la température moyenne pendant un intervalle de cette période, t' et v' les mêmes quantités pendant la période finale.

Soient θ_1, θ_2, θ_3 les températures à la fin des premier, deuxième et troisième intervalles de la période moyenne. θ_0 et θ_n seront les températures initiales et finales de la période moyenne.

Désignons enfin par $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \ldots, \tau_n$ les températures moyennes des intervalles successifs ; on aura

$$\tau_1 = \frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \quad \tau_2 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \quad \tau_n = \frac{\theta_n + 1 + \theta_n}{2}.$$

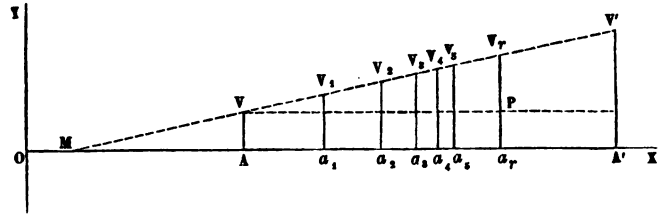
Sur la ligne des abscisses Ox (*fig.* 2) on porte :

OA = la température moyenne de la période initiale = t.

OA' = la température moyenne de la période initiale = t'.

$Oa_1, Oa_2, Oa_3, \ldots, Oa_n$ = les températures moyennes $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \ldots, \tau_n$.

Fig. 2.



On prend pour ordonnées :

AV = la perte moyenne par intervalle pendant la période initiale = v.

$A'V'$ = v' correspondant à la période finale.

(1) Selon la durée de la période moyenne.

On joint V et V′ par une ligne droite et l'on fait la somme de toutes les coordonnées menées par a_1, a_2, a_3, a_4, ..., a_n. Cette somme représente la correction cherchée C. $\theta_n - \theta_0 + C$ est l'augmentation de température vraie du calorimètre $= \Delta\theta$, et $\theta_n + C$ le véritable maximum, c'est-à-dire la température finale qui se serait produite si les influences extérieures avaient été nulles.

Cette construction se prête tout d'abord au cas où la température du milieu ambiant ne change pas. Si la loi de Newton était parfaitement exacte, la ligne VV′ prolongée passerait par le point M, OM représentant la température du milieu ambiant. Si la loi de Newton ne s'applique pas exactement, la droite V′M est remplacée par une courbe passant par les trois points M, V et V′.

Il est facile de voir que dans ce dernier cas la ligne VV′ se rapproche davantage de la courbe que la ligne MV′.

Lorsque la température du milieu n'est pas constante, la ligne VV′ doit être remplacée par une ligne courbe, dont la courbure est dirigée vers le haut ou le bas, selon que la température diminue ou augmente. Cette diminution ou cette augmentation ne peut être elle-même que très-faible; comme d'ailleurs on ne fait pas d'expériences dans des conditions où la température extérieure varie brusquement, la courbure est excessivement petite et la corde VV′ se rapproche encore beaucoup de la courbe. Lorsque les deux causes précédentes agissent sur l'expérience, lorsque la loi de Newton n'est pas applicable et que la température extérieure varie, lorsque pour d'autres causes quelconques la courbe devient tout à fait irrégulière, il est encore impossible de choisir pour ces ordonnées des valeurs plus probables que celles des ordonnées de la droite VV′.

Au lieu des températures τ_1, τ_2, τ_3, etc., on pourrait re pour variables indépendantes les différences de

température entre τ_1, τ_2, τ_3, etc., et les températures environnantes. Mais il est permis de mettre en doute la bonté de cette méthode. Comment, en effet, peut-on déterminer la température ambiante? La température de la pièce est très-souvent bien différente de la température des couches d'air qui entourent le calorimètre, comme j'ai pu m'en assurer à plusieurs reprises; même dans le voisinage de l'appareil, elle change avec les couches plus ou moins voisines.

En rapprochant trop le thermomètre, en le plaçant même au contact du calorimètre, on trouble complétement la marche de l'expérience et l'on augmente la déperdition de chaleur. En un mot, il est impossible de déterminer d'une manière tant soit peu exacte la température ambiante. La construction que je viens d'indiquer tient compte de son influence et l'introduit dans le calcul avec sa valeur la plus vraisemblable. C'est là un des principaux avantages de cette méthode. Elle présente encore un autre avantage, elle rend inutile la transformation de toutes les lectures de divisions arbitraires en degrés centigrades; il suffit de transformer les quantités $\Delta\theta$ et $\theta n + C$.

Au lieu de faire les corrections graphiquement, on peut se servir d'une formule qui se déduit facilement de la construction même. En effet, on a pour chaque ordonnée

$$\begin{aligned} a_r V_r &= AV + PV_r, \\ &= AV + \frac{A_1V' - AV}{AA'} PV, \\ &= v + \frac{v' - v}{t' - t}(\tau_r - t). \end{aligned}$$

La somme de toutes les ordonnées devient donc

$$C = nv + \frac{v' - v}{t' - t}(\tau_0 + \tau_1 + \tau_2 + \ldots \tau_n - nt),$$

et comme

$$\tau_0 = \frac{\theta_0 + \theta_1}{2}, \quad \tau_1 = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}, \ldots, \tau_n = \frac{\theta_n - 1 + \theta_n}{2}.$$

on a

$$C = n\nu + \frac{\nu' - \nu}{t' - t}\left(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \ldots + \theta_{n-1} + \frac{\theta_1 + \theta_n}{2} - nt\right),$$

$$= n\nu + \frac{\nu' - \nu}{t' - t}\left(\sum_{n-1}^{1} \theta + \frac{\theta_0 + \theta_n}{2} - nt\right).$$

Si le changement de température pendant la première ou la dernière période devient égal à o ou bien si la température augmente au lieu de diminuer, ν ou ν' deviennent égaux à o ou à $-\nu$ ou $-\nu'$. En tenant compte de ces conditions, la formule donne toujours un résultat exact, que la température du milieu soit supérieure, inférieure ou bien intermédiaire à t et t'.

Comme je l'ai déjà dit, la correction C s'ajoute à la différence $\theta_n - \theta_0$, ou s'en soustrait, selon qu'elle est positive ou négative. La quantité $\theta_n - \theta_0 + C = \Delta\theta$ devient donc tout à fait indépendante du maximum observé. Si le corps plongé dans l'eau communique encore de la chaleur à celle-ci, pendant que sa température diminue, le résultat calculé comme je viens de le dire n'est nullement faussé; cela revient simplement à dire que dans la figure ci-dessus la ligne droite VV′ coïncide encore un peu au delà de V′ avec la courbe.

Dans mes expériences, la valeur numérique de C variait entre o et 1 division du thermomètre; elle atteignait rarement 2 divisions. On voit par là que la méthode graphique est plus que suffisante au point de vue de l'exactitude des corrections; on voit même qu'il est encore possible de la simplifier dans beaucoup de cas.

Les excès de température des intervalles consécutifs de la période moyenne sur la température initiale s'élèvent jusqu'à un maximum, à peu près comme les ordonnées d'une parabole.

Leur hauteur moyenne est, d'après cela, environ les $\frac{2}{3}$ des ordonnées les plus élevées. C'est ainsi que se jus-

tifie le calcul abrégé que fait M. Regnault en prenant pour excès de température moyen du calorimètre sur le milieu ambiant, pendant la première demi-minute après le mélange, la valeur $\frac{2}{3}(\theta_1 - \theta_0)$.

Il résulte de ce qui précède que si l'on voulait donner à l'eau une température initiale inférieure à la température environnante d'une quantité égale à celle dont la température finale la dépasse, on serait dans la plupart des cas plus près de la vérité en prenant la différence en dessous de la température ambiante, à peu près deux fois plus grande que la différence finale.

J'ai calculé toutes mes expériences d'après la formule que j'ai indiquée plus haut pour la détermination de C. Le reste du calcul n'a rien de particulier. Pour faire mieux saisir l'ensemble des calculs à faire, je vais développer le calcul d'une expérience.

	gr
Valeur en eau du vase calorimétrique avec l'agitateur et le thermomètre...	2,50
Poids de l'eau.....	97,50
Valeur totale en eau.....	100,00

	gr
Substance : sable calcaire à grains fins, desséché à 100 degrés ; elle pèse avec les cinq boîtes qui la contiennent..	31,423
Poids des boîtes vides.....	10,654
Poids de la substance.....	20,769

En prenant pour chaleur spécifique du laiton 0,0939, on trouve pour valeur en eau des boîtes 1,0004. Comme elles étaient soudées à l'étain, la valeur réelle devait être plus petite. Une expérience directe a donné 0,08692 (1).

Voici les autres données expérimentales :

(1) En admettant cette valeur, on élimine par la même occasion l'erreur provenant de la perte de chaleur qui se produit pendant la chute des boîtes.

Hauteur barométrique réduite = 699^{mm}, 6.

Durée d'un intervalle = 20 secondes.

	Intervalles	Température en divisions du thermomètre.	Différence		
Ire période	0	162,6			
	10	162,9		$= \theta_0$	(moment de l'immersion).
IIe période	11	185,0			
	12	200,0			A partir du signal 22, la température suit un abaissement régulier; on choisi donc 211,4 pour θ_n.
	13	206,1			
	14	209,5			La température moyenne de la période initiale est $\frac{162,6+162,9}{2} = 162,75 = t$
	15	210,7			
	16	211,3			
	17	211,5			On a aussi $\frac{162,6-162,9}{10} = -0,03 = v$
	18	211,5	0		
	19	211,5	0		Pour la période finale on a $\frac{211,4+210,5}{2} = 210,95 = t'$
	20	211,5	0		$\frac{211,4-210,5}{8} = +0,11 = v'$
	21	211,5	0		
	22	211,4 .... $= \theta_n$	$-0,1$		$\Sigma_{n-1}^{1}\theta$ ..... = 2280,10
			$-0,1$		$\frac{\theta_0+\theta_n}{2}$ .... = 187,15
IIIe période			$-0,1$		Somme.... 2467,25
	23	211,3			Comme $n = 12$,
			$-0,1$		nt ..... = 1953,00
	24	211,2			Différence. 514,25
			$-0,1$		Multipliée par
	25	211,1			$v - v'$ ..... = 0,14
			$-0,1$		
	26	211,0			Produit ... = 71,995
			$-0,1$		Divisé par
	27	210,9			$t' - t$ ..... = 48,20
			$-0,1$		
	28	210,8			Quotient.. = 1,49
			$-0,2$		nv ..... = 0,36
	29	210,6			
			$-0,1$		Somme ... = 1,13 = C
	30	210,5			

$\Delta\theta = \theta_n - \theta_0 + C = 211,4 - 162,9 + 1,13 = 49,63$
Température finale vraie $= \theta_n + C \ldots\ldots = 212,53$
Zéro du thermomètre . . . . . $24,70$
$187,83$

L'élévation de température due à la chaleur d'imbibition a été trouvée = 0,1 division. En faisant cette correction et en transformant en degrés centigrades à l'aide du coefficient de réduction (1 div. = 0°,0858), on obtient

Élévation de température $\Delta\theta \ldots\ldots = 4°,25$
— température finale $\theta_n + C \ldots\ldots = 16°,10$
La température de la vapeur T est donnée par le calcul. $= 97°,70$

De ces données on tire la chaleur spécifique

$$S = \frac{1}{20,769}\left(\frac{100 \times 4,25}{97,70 - 16,10} - 0,8692\right) = 0,2089.$$

Appréciation de l'exactitude des résultats.

Les considérations qui précèdent suffisent pour montrer que la méthode que j'ai employée dépasse, au point de vue de l'exactitude, tout ce que l'on peut exiger pour des travaux faits dans le but que je me suis proposé. Si j'insiste sur la détermination de l'exactitude sur laquelle on peut compter, je le fais plutôt en vue d'autres recherches que je publierai plus tard.

On peut faire des erreurs :

1. Par les pesées. Comme les pesées sont toujours exactes à un milligramme près, l'erreur possible est extraordinairement petite. Un calcul très-simple prouve que l'incertitude qui peut en résulter sur la valeur en eau du vase calorimétrique n'est que de $\frac{1}{200000} = 0,000005$; sur le poids de la substance, elle est environ $\frac{1}{20000} = 0,00005$ du résultat final.

2. La détermination de la quantité d'eau peut être

accompagnée d'une erreur de $\frac{1}{2000}$ au plus, ce qui fait $\frac{1}{2000} = 0{,}0005$ du résultat final.

3. L'égalité entre la température intérieure de l'éprouvette et la vapeur a été déterminée par un thermomètre permettant de lire $\frac{1}{10}$ de degré centigrade. La différence des températures pouvait monter à $0°,02$. Dans le cas le plus défavorable (lorsque le refroidissement de la substance n'est que de 80 degrés), on peut commettre ainsi une erreur de $\frac{1}{4000} = 0{,}00025$ du résultat final.

4. Une erreur de lecture de $\frac{1}{10}$ de millimètre sur la hauteur barométrique produit une erreur de $\frac{1}{40000} = 0{,}000025$ du résultat final.

5. L'erreur la plus importante provient de l'incertitude de la lecture du thermomètre du calorimètre. Elle correspond à $\frac{1}{10}$ de division. L'erreur qui en résulte pour le résultat final est à peu près inversement proportionnelle à $\Delta\theta$. Dans le cas le plus défavorable, lorsque les erreurs des deux lectures extrêmes s'ajoutent, elle atteint la valeur $\frac{2}{10\,\Delta\theta}$ ($\Delta\theta$ étant exprimé en divisions du thermomètre). En exceptant quelques cas très-défavorables, $\Delta\theta$ atteint toujours près de 50 divisions, et cette erreur est de $\frac{2}{1000}$ à $\frac{1}{1000}$ du résultat final.

6. La quantité de chaleur communiquée au calorimètre par le rayonnement de l'étuve au moment du mélange a été trouvée nulle par des expériences directes.

On voit de même que l'échauffement dû à la présence de l'observateur et au mouvement de l'agitateur est éliminé par la méthode de correction, puisque les mêmes causes agissent pendant les périodes initiales et finales.

7. Restent encore les deux erreurs a et b, provenant de ce que la tige du thermomètre n'est pas exactement calibrée, et de la détermination inexacte de la valeur moyenne de la correction C. Comme il est impossible d'en tenir compte par le calcul, j'ai cherché à déterminer expérimen-

talement leur valeur en opérant plusieurs fois sur une même substance, mais en employant des parties différentes du tube, en variant C et en faisant changer soit la température extérieure, soit l'état de division du corps.

Avant de citer ces expériences, je vais additionner les erreurs 1-6 et tirer quelques conclusions de leur somme.

Les erreurs sont une certaine fraction du résultat final, représentée par les nombres suivants :

1.....	0,000005 0,000050
2.....	0,000500
3.....	0,000250
4.....	0,000025
5.....	0,004000
Somme de 1 à 4...	0,000830
Somme totale....	0,00483

Pour une substance dont la chaleur spécifique est 0,2, l'erreur est donc

Du fait de 1-4 = 0,00016
En totalité . . . = 0,00096

Les erreurs 1-4, dans le cas le plus défavorable, peuvent fausser d'environ 1 $\frac{1}{2}$ unité la quatrième décimale, tandis que l'erreur 5, provenant de la détermination de la température du calorimètre, atteint dans le cas le plus défavorable une unité de la troisième décimale.

De ces nombres il résulte :

Premièrement : les limites de l'exactitude possible dépendent avant tout de la sensibilité du thermomètre et de la grandeur de $\Delta\theta$. Aussi, lorsqu'on emploie pour ces expériences un thermomètre qui ne donne que $\frac{1}{30}$ de degré centigrade, comme celui dont se servait M. Pape, on commet par le fait seul du thermomètre une erreur bien plus grande que celle qui résulte de l'ensemble des autres causes

d'erreur. Dans les déterminations de M. Pape, l'augmentation de la température atteint au maximum 22 divisions = 4°,4, et en moyenne 15 divisions = environ 3 degrés centigrades. Je ne considère ici que les expériences dans lesquelles la substance à essayer est elle-même chauffée; ses autres expériences sont naturellement bien moins exactes. La lecture de ces 22 ou 15 divisions se fait avec une erreur possible de 0,2 de division; ces valeurs ne sont donc exactes qu'à $\frac{2}{220}$ ou $\frac{2}{150}$; il en résulte que la chaleur spécifique peut être entachée d'une erreur de $\frac{1}{210}$ ou $\frac{1}{75}$ dans le cas le plus défavorable. Une erreur de plusieurs centièmes de degré sur la détermination de la température du corps échauffé produit une erreur finale infiniment petite par rapport à cette dernière erreur; il faudrait faire une erreur d'*au moins un degré* centigrade pour commettre une erreur à peu près aussi grande que celle que M. Pape commet inévitablement par le seul emploi d'un thermomètre trop peu sensible. Toute l'exactitude qu'on peut atteindre avec l'excellente étuve de M. Neumann dans la détermination de la température du corps échauffé à $\frac{1}{100}$ de degré centigrade près, est rendue illusoire et inutile lorsqu'on s'expose à commettre dans la seconde partie de l'expérience une erreur qui peut devenir 80 fois plus grande.

L'expérimentateur doit toujours chercher à disposer ses expériences de manière à rendre les différentes erreurs d'observation à peu près égales, en cherchant à diminuer les erreurs les plus grandes, même par des moyens qui augmentent un peu les petites erreurs. De cette manière, la somme des erreurs se rapproche d'un minimum. L'appareil de M. Regnault satisfait à ces conditions; s'il rend possible une très-petite erreur sur la détermination de la température du corps échauffé, il augmente par contre la valeur de $\Delta\theta$, en permettant l'emploi de quantités de substance plus considérables. Il diminue ainsi l'erreur prin-

M. Pape assure qu'on n'a pas encore indiqué une

seule source d'erreur inhérente à sa manière d'observer et que lui-même n'en a pas trouvé dans le cours de ses recherches; je ferai cependant remarquer à M. Pape que le trop peu de sensibilité du thermomètre de son calorimètre relativement à la température à mesurer est une source d'erreurs très-réelle. L'exactitude moyenne des observations de M. Pape est à peu près $\frac{1}{75}$ du résultat final. Dans les expériences de M. Regnault l'exactitude est en général plus grande. Ainsi, dans ses dernières expériences sur le spath d'Islande, elle est au moins $\frac{1}{250}$ puisque $\Delta\theta$ est toujours voisin de 5 degrés centigrades, et que le thermomètre permet de lire presque des centièmes de degré centigrade.

Je ne puis donc admettre avec M. Pape que ses expériences soient plus exactes que celles de M. Regnault; je suis au contraire obligé, par les raisons que je viens d'exposer, de lui dire que ses expériences sont entachées d'une erreur qu'il aurait pu éviter.

Il est clair que je ne veux nullement diminuer par ma critique la valeur des expériences très-intéressantes et très-importantes que M. Pape a faites sur les chaleurs spécifiques des sulfates anhydres et hydratés; je n'ai qu'un seul but en critiquant ses expériences, celui de contribuer pour ma part à rendre les méthodes de détermination des chaleurs spécifiques aussi exactes que possible.

J'ai estimé à un maximum de $\frac{4}{1000}$ les erreurs qui se prêtent au calcul. Je vais décrire maintenant les expériences qui m'ont prouvé que les erreurs qui échappent au calcul n'exercent pas d'influence sensible sur ce maximum. Je crois de plus qu'il n'est pas inutile de contribuer à élucider la question de controverse à laquelle j'ai fait allusion plus haut.

Déterminations faites dans le but de contrôler la méthode.

Je me suis servi pour ces expériences de spath complétement pur et transparent, divisé en fragments dont les arêtes avaient environ 7 millimètres de longueur; j'ai déterminé deux fois la chaleur spécifique du spath dans ces conditions avec tous les soins possibles. J'ai ensuite divisé davantage les morceaux de spath, de manière à les réduire en fragments dont les arêtes avaient environ 5 millimètres de longueur. J'ai fait cinq nouvelles déterminations dans ces conditions en variant la température initiale. J'ai fait deux autres expériences avec des morceaux de 3 millimètres; enfin j'ai fait une dernière expérience sur le spath réduit en poudre grossière et introduit dans les cylindres dont j'ai parlé plus haut. Naturellement le maximum apparent se produisait plus ou moins vite dans les diverses expériences; le temps que l'on mettait à prendre ce maximum de température variait de vingt à soixante secondes. Dans l'expérience faite avec du spath pulvérisé, c'est-à-dire dans les conditions où la conductibilité était la plus petite, le maximum n'apparaissait que cent secondes après l'immersion, c'est-à-dire cinq fois plus tard que dans les cas où il se produisait le plus vite. La durée de la période moyenne dépassait toujours de vingt à quarante secondes le temps nécessaire à la production du maximum, selon que la marche du thermomètre devenait plus ou moins vite régulière.

Le tableau suivant contient les résultats des calculs et des observations.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DU SPATH D'ISLANDE.

ORDRE DES EXPÉRIENCES.	MORCEAUX de 7 millimètres de longueur.		MORCEAUX DE 5 MILLIMÈTRES DE LONGUEUR.					MORCEAUX de 3 millimètres de longueur.		POUDRE RENFERMÉE dans 5 boîtes cylindriques de laiton.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
Poids de la substance (P) en grammes.	20,810	20,7695	24,0176	26,2632	33,2948	32,8935	30,2434	30,2414	31,7420	21,7766
Hauteur barométrique réduite à 0°.....	713,74	710,32	709,62	709,02	708,32	697,50	705,02	702,93	701,93	705,36
Température de l'air en degrés centigrades.....	10,75	10,00	10,13	10,10	10,05	13,10	11,52	10,20	10,04	10,65
Température calculée de la vapeur (T).....	98,25	98,12	98,09	98,07	98,04	97,62	97,91	97,83	97,79	97,92
Température initiale en divisions du thermomètre		139,9	133,8	133,9	121,3	155,5	121,8	152,8	151,2	146,9
		181,7	182,1	186,7	188,0	219,4	182,8	211,5	212,9	197,9
		41,8	48,3	52,8	66,7	63,9	61,0	58,7	61,7	51,0
		0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,15	0,6	0,5	1,0 Chaleur d'imbibition = 0,2
$\Delta\theta$ corrigé, en divisions et en degrés centigrades...	42,1 = 3°,6122	42,1 = 3°,6122	48,6 = 4°,1699	53,0 = 4°,547	67,0 = 5°,7486	64,0 = 5°,4912	61,15 = 5°,2467	59,3 = 5°,088	62,2 = 5°,3368	51,8 (**) = 0°,4444
Température finale corrigée en degrés centigrades.	13°,98	13°,50	13°,53	13°,92	14°,04	16°,71	13°,58	16°,08	16°,19	14°,93 Valeur en eau des boîtes = 0,8692
Chaleur spécifique calculée.....	0,2060	0,2055	0,2053	0,2057	0,2055	0,2063	0,2057	0,2058	0,2057	0,2060
	0,20575		0,20570					0,20575		

Moyenne de toutes les expériences = 0,20575.

(*) L'équation de transformation en degrés centigrades était :
$C = (D - 24,7)\ 0,08580.$

(**) Sans compter la chaleur d'imbibition :
$\Delta\theta$ corrigé serait..... = 52,0 = 4°,4616

Les nombres de ce tableau ont une signification bien nette.

Avant tout on voit que les valeurs moyennes des chaleurs spécifiques ne varient pas pour les *quatre premières* décimales, avec les différents états de division du corps. On voit aussi que la correction qui varie de 0,1 à 1 n'exerce aucune influence sensible sur le résultat. En effet, si nous rangeons ces résultats par ordre de grandeur des corrections, la moyenne du premier groupe est égale, à 0,0001 près, à celle du second.

1,10.....	0,2063	
0,15.....	0,2057	
0,20.....	0,2057	0,2057
0,30.....	0,2055	
0,30.....	0,2053	
0,30.....	0,2055	
0,40.....	0,2060	
0,50.....	0,2057	0,2058
0,60.....	0,2058	
1,00.....	0,2060	

On peut de même s'assurer que le résultat est indépendant de la portion du thermomètre dans laquelle tombe la lecture de $\Delta\theta$.

Si l'on calcule l'*erreur probable* de la moyenne de ces dix valeurs (en supposant égal le poids de la substance dans les différentes expériences, ce qui est à peu près exact), on trouve d'abord pour somme des carrés des erreurs

$$M = 0,00000079,$$

et d'après la formule

$$F = \frac{0,67448\sqrt{M}}{n},$$

l'erreur probable $F = 0,0000599$.

Il résulte donc de mes expériences que la valeur *probable*

de la chaleur spécifique du spath d'Islande est comprise entre 0,20581 et 0,20569.

Ce nombre doit subir une petite correction.

La chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 10 et 15 degrés centigrades, c'est-à-dire dans les limites des températures $\Delta\theta$, n'est pas exactement égale à 1. On trouve, d'après la formule de M. Regnault,

$$C_{t'-t} = 1 + 0{,}00002\,(t' + t) + 0{,}0000003\,(t'^2 + t't + t^2),$$

qu'elle est égale à 1,00064 ; il faut donc multiplier par ce nombre la valeur moyenne déduite de mes expériences. On obtient ainsi comme valeur définitive de la chaleur spécifique du spath d'Islande le nombre 0,20588.

M. Regnault a trouvé 0,20694, moyenne de dix-huit expériences (1).

M. Kopp a trouvé 0,206, moyenne de quatre expériences (2).

Ces nombres concordent si bien, que la valeur 0,202, que M. Pape cite d'après M. Neumann, paraît fort peu probable.

En comptant les anciennes expériences de M. Regnault, qui donnent une moyenne encore un peu plus élevée, on a plus de trente essais faits avec beaucoup de soin, prouvant que la chaleur spécifique du spath doit être plus grande que 0,205.

La différence entre 0,202 et la valeur moyenne résultant de mes expériences est plus de quatre fois plus grande que l'erreur maximum que comporte ma méthode, dans le cas le plus défavorable.

J'ai voulu me rendre compte de cette différence en relisant le Mémoire original de M. Neumann; j'y trouve les indications suivantes sur la chaleur spécifique du spath.

---

(1) Ce sont les dix-huit déterminations que M. Regnault a publiées dans les *Annales de Poggendorff*, t. CXXII, en réponse aux critiques de M. Pape.

(2) Je n'attribue pas une grande valeur à cette moyenne, parce que les expériences de M. Kopp, faites dans un but spécial, n'atteignent pas le degré d'exactitude sur lequel nous comptons dans ces expériences.

Première série.

Dans la petite boîte.	Libre.
0,2015	0,2091
	0,2096

Deuxième série.

(Que M. Neumann lui-même regarde comme plus exacte.)

0,203
0,206
0,205
0,205
0,2057
0,2030

M. Pape a eu soin de passer sous silence la seconde série, la plus probable de l'avis même de M. Neumann; il ne cite qu'un nombre de la première série. Il fait plus, de cette première série il choisit le nombre 0,2015, le plus invraisemblable pour deux raisons. D'abord, la substance était enfermée dans une boîte, ensuite c'est une valeur isolée, tandis que les *deux* autres valeurs proviennent d'essais faits avec la substance libre. Ces valeurs concordent entre elles et avec celles de M. Regnault. Raison de plus pour ne pas préférer le nombre 0,2015.

Si l'on fait abstraction des deux valeurs 0,203, évidemment erronées, de la seconde série, on trouve pour moyenne des autres valeurs le nombre 0,20542 qui s'accorde très-bien avec ceux que j'ai moi-même trouvés.

Reste encore à expliquer une petite différence de 0,001 en moyenne qui existe entre les résultats de M. Regnault et les miens.

Je suis tenté de les attribuer à de petites différences dans la nature des échantillons de spath observés. Peut-être mon procédé est-il entaché d'une petite erreur constante? Pour m'en rendre compte, je me suis proposé de faire la détermination de la chaleur spécifique de l'eau.

J'ai rempli d'eau distillée trois petites boules de verre très-mince, de manière à y laisser encore une petite bulle d'air, puis je les ai fermées au chalumeau.

Trois pesées me donnaient le poids de l'eau et du verre. Voici ces données :

Petite boule avec queue sans eau.....	= 1,6675
Petite boule sans queue avec eau.....	= 5,7970
Petite boule avec queue et avec eau....	= 6,9162
Eau.....	= 5,2487
Verre.....	= 1,5483
Dont la valeur en eau.....	= 0,3050

Les essais furent exécutés comme les précédents :

	Expér. I.	Expér. II.
Hauteur barométrique (ramenée à 0°).	703,99	704,70
Température de l'air.....	11°,10	10,60
Température d'ébullition.....	97°,87	97,90
Température initiale.....	152,30	152,4
Température finale.....	204,80	204,8
$\Delta\theta$ observé.....	52,4	52,4
Correction.....	1,2	1,2
$\Delta\theta$ corrigé.....	53,6... =4°,598.	53,6 =4°,598
Température finale corrigée.....	15°,545	15°,55
Chaleur spécifique.....	1,0060	1,0056
En rapportant à la chaleur spécifique de l'eau à 0° comme unité, on trouve.	1,00664	1,00624

C'est là la chaleur spécifique moyenne de l'eau entre 15°,6 et 97°,9.

La formule de M. Regnault donne pour la même chaleur spécifique le nombre.....	1,00568
Les nombres cités plus haut donnent pour moyenne..	1,00644
Différence.....	0,00076

Pour le spath calcaire, dont la chaleur spécifique est à peu près le tiers de celle de l'eau, l'erreur due à cette cause

serait égale à 0,00015. Non-seulement cette erreur est excessivement petite, elle est même en sens contraire des autres erreurs, puisqu'elle diminue les résultats.

Comme la température initiale était par hasard identique dans ces deux expériences, la marche des chiffres est aussi la même. Je voulais faire la troisième expérience dans des conditions différentes, mais la petite boule de verre éclata au moment de l'immersion, et l'expérience ne put être continuée. Comme les deux premières expériences sont très-concordantes et ne diffèrent guère des résultats calculés, je m'en suis contenté. La valeur en eau du verre a été calculée au moyen du coefficient 0,197. J'ai fait une tentative pour la mesurer directement, mais les morceaux de verre très-minces n'enfoncèrent pas assez vite, et l'expérience fut perdue. Comme le poids du verre employé était très-faible, des changements même assez grands dans la chaleur spécifique du verre ne pouvaient exercer une influence sensible sur les résultats.

De ces deux expériences on peut tirer deux conséquences : d'abord l'absence d'une erreur constante, et, par suite, l'exactitude des autres déterminations; ensuite la sensibilité et l'excellence de l'appareil de M. Regnault tel que je l'ai employé, et qui, malgré sa grande simplicité et son bon marché excessif, permet de faire des déterminations aussi minutieuses que les changements de la chaleur spécifique de l'eau avec les différentes températures.

Après cette digression, plus longue que je ne le voulais d'abord, je vais communiquer les résultats de la détermination de la chaleur spécifique des terres.

Après les détails que je viens de donner sur la méthode que j'ai suivie, il est inutile de décrire les déterminations faites sur chaque espèce de terre. Le tableau suivant contient toutes les indications nécessaires sur la nature de la terre, surtout la composition géologique des substances qui ont donné naissance par leur décomposition. La pre-

mière colonne de chiffres contient les valeurs des chaleurs spécifiques des terres séchées à 100 degrés; la deuxième colonne donne les quantités d'eau qu'elles contiennent lorsqu'elles sont séchées à l'air; enfin la troisième colonne contient les chaleurs spécifiques calculées pour les terres séchées à l'air. Si nous désignons par S, p, S_1 ces trois valeurs, on a entre elles la relation suivante :

$$S_1 = S + \frac{p}{100}(1 - S).$$

Les résultats consignés dans ce tableau sont presque toujours les moyennes de deux ou de plusieurs expériences; la quantité de substance employée ordinairement pour un essai était assez grande, puisque $\Delta\theta$ était de 40 à 60 divisions du thermomètre. Pour la tourbe seule, $\Delta\theta$ était plus petit ($= 31$); le nombre trouvé est donc un peu moins certain que les autres, mais il l'est toujours assez pour le but que je me suis proposé dans ces expériences.

En dehors de la présence de débris organiques, la plus ou moins grande humidité de la terre doit avoir une grande influence sur la chaleur spécifique. Il en résulte que des terres *argileuses* qui absorbent et retiennent de grandes quantités d'eau doivent se rapprocher des terres riches en humus, sous le rapport de la chaleur spécifique.

Nous pouvons donc maintenant affirmer que la composition géologique du sous-sol n'a qu'une influence secondaire sur la chaleur spécifique, et que sous ce rapport *la richesse en humus* et *la faculté de retenir l'eau* jouent le principal rôle. C'est donc sur ces deux propriétés que l'attention des observateurs devra se porter de préférence.

On a observé que des plantes qui croissent ordinairement sur des terrains granitiques peuvent aussi végéter sur des terrains calcaires, lorsqu'ils sont couverts d'une couche suffisante d'humus. On explique ordinairement ce fait en disant que la couche d'humus éloigne la plante de la chaux; ne faut-il pas considérer, d'un autre côté, cette couche d'humus comme servant à remplacer les terres argileuses humides qui se forment si souvent aux dépens des roches schisteuses, puisque ces deux espèces de terres appartiennent à la même classe sous le rapport de la chaleur spécifique?

J'ai déjà fait observer, dans la première Partie de ce Mémoire, que cette question ne peut être complétement élucidée qu'après la détermination des autres propriétés qui exercent une influence sur la chaleur, surtout de la conductibilité. Je vais cependant essayer de donner quelques indications sur l'influence que peut avoir la chaleur spécifique sur des terres qui ont même conductibilité pour la chaleur.

Prenons par exemple deux poids égaux de terre, l'une ayant la chaleur spécifique 0,2, l'autre la chaleur spécifique 0,4; exposons-les sous la même surface à l'influence échauffante du soleil et de l'air chaud. La première s'échauffera bien plus rapidement que la seconde. Si la quantité de

chaleur que fournit le soleil pendant une journée de printemps suffit pour élever la première à la température nécessaire à la végétation des plantes, elle ne suffira pas à la seconde.

D'un autre côté, plus la chaleur spécifique est grande, plus le refroidissement est lent. Si par exemple une seule nuit suffit pour abaisser la température de la première terre au point de faire geler une plante qui s'y trouve, la seconde n'atteint pas ce minimum. Ainsi, en général, *une faible capacité calorifique* provoque *une grande différence entre les températures extrêmes;* une forte chaleur spécifique *évite, au contraire, des températures extrêmes trop tranchées.*

Ces résultats suffisent pour montrer que l'étude des propriétés physiques des terres est très-importante lorsqu'on veut déterminer les conditions qui relient la végétation à la composition du sol. Mon travail n'a eu d'autre but que celui de contribuer à élucider cette question.

RECHERCHES SUR LA RÉFLEXION CRISTALLINE;

PAR M. A. CORNU.

1. L'étude des modifications que subit la lumière après réflexion sur la surface des corps intéresse la science à bien des points de vue, mais elle offre aux physiciens deux genres de difficultés assez graves : les unes résultant de la complication apparente des lois mathématiques qui régissent ces phénomènes; les autres, purement expérimentales, relatives à la détermination précise des éléments nécessaires au contrôle de la théorie.

L'intérêt qui s'attache à cette branche de l'optique m'a fait entreprendre le présent travail : j'ai tâché d'abord de simplifier les résultats de la théorie mathématique, et en-

suite de présenter une méthode expérimentale rigoureuse pour la mesure de ces phénomènes; mais, comme la seule théorie mathématique complète de la réflexion cristalline a été obtenue en partant d'hypothèses très-contestables et opposées à celle de Fresnel, j'ai essayé de démontrer en premier lieu que les équations fondamentales de cette théorie satisfont également bien aux deux systèmes d'hypothèses. C'est en reconstituant une théorie de réflexion cristalline d'après les idées de Fresnel que je suis parvenu à ce résultat.

2. Ce Mémoire est divisé en trois Parties :

La première, purement théorique (1), offre un résumé succinct des travaux de Fresnel sur la réflexion et la réfraction de la lumière dans le cas des milieux isotropes, puis la comparaison de ces résultats avec ceux de la théorie opposée développée par Mac Cullagh et M. Neumann; ensuite, l'extension de la théorie de ces deux géomètres au cas des milieux cristallisés; enfin la solution du même problème général d'après les idées de Fresnel, solution qui n'avait pas encore été donnée; j'arrive à conclure que les deux systèmes d'hypothèses conduisent à des formules identiques, même dans le cas le plus général, ainsi qu'on l'avait démontré depuis longtemps dans le cas simple des milieux isotropes.

La seconde Partie comprend le développement géométrique des théories précédentes : les équations fondamentales conduisent à des théorèmes élégants qui simplifient beaucoup l'étude de la réflexion cristalline, tant au point de vue mathématique qu'au point de vue expérimental.

(1) Ces études ne comprennent que l'étude de la lumière polarisée rectilignement : d'ailleurs les phénomènes de polarisation elliptique sont de l'ordre des perturbations, excepté dans le cas de la réflexion totale; mais on sait qu'une interprétation convenable de la forme imaginaire que prennent alors les amplitudes vibratoires conduit très-simplement aux lois du mouvement elliptique.

Dans la troisième Partie, tout expérimentale, se trouve la discussion des méthodes et des appareils propres à fournir des mesures précises, la description d'organes donnant une synthèse cinématique des lois précédemment établies; enfin quelques tableaux de mesures et de vérifications expérimentales obtenues en opérant sur des faces de clivage du spath d'Islande ou sur des faces naturelles de cristaux de soufre.

PREMIÈRE PARTIE.

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA RÉFLEXION ET DE LA RÉFRACTION DANS LES MILIEUX ISOTROPES (DE FRESNEL).

3. Dans le résumé rapide de ces théories on n'insistera pas sur les questions préliminaires relatives à l'éther, à la constitution de la lumière naturelle, à la propagation des ondes, à la forme des surfaces d'onde, etc., etc.

On sait en effet que le problème général de la réflexion et de la réfraction d'une lumière quelconque sur une surface de forme quelconque taillée dans une substance cristallisée, dans le cas le plus général, revient à l'étude de la réflexion et de la réfraction d'une onde plane polarisée sur une surface plane de la substance considérée : les méthodes analytiques permettent d'achever la question quand la solution de ce problème simple est connue.

I. — Cas des milieux isotropes.

Les substances non cristallisées, comme le verre, les liquides, ou cristallisées dans le système cubique, comme le spath fluor ou le sel gemme, portent le nom de *milieux isotropes* au point de vue optique, parce qu'on admet que leur constitution moléculaire n'imprime à l'éther qu'ils renferment aucune dissymétrie dans quelque direction que ce soit : la surface de l'onde lumineuse y est sphérique; les

ondes planes s'y propagent sans altération; la vibration est située d'une manière quelconque dans le plan de l'onde ; leur vitesse de propagation est inversement proportionnelle à l'indice de réfraction de la substance.

Étant données une surface plane taillée dans un milieu isotrope et une onde plane polarisée, le nombre des données est quatre, à savoir :

1° L'indice de réfraction de la substance relatif à la *couleur,* c'est-à-dire à la *longueur d'onde* de la lumière incidente;

2° L'angle d'incidence, c'est-à-dire l'angle de l'onde plane avec la surface, ou, ce qui revient au même, l'angle du rayon lumineux, ou normale à l'onde, avec la normale à la surface réfléchissante;

3° L'amplitude commune des oscillations de l'onde incidente;

4° Enfin l'azimut dans lequel s'exécutent ces oscillations, compté, par exemple, à partir du plan d'incidence.

Le nombre des inconnues spéciales au problème proposé est aussi quatre : l'amplitude et l'azimut de l'oscillation réfléchie et de l'oscillation réfractée.

Il est donc nécessaire de trouver quatre relations distinctes et compatibles.

Cette manière d'envisager le problème suppose :

1° Que la lumière est produite par les oscillations de l'éther, oscillations s'effectuant dans le plan de l'onde et qu'on nomme pour cela *vibrations transversales;*

2° Que la lumière polarisée ne contient que des oscillations rectilignes et parallèles à une même direction;

3° Que l'intensité de la lumière est mesurée par la force vive des oscillations, c'est-à-dire proportionnelle dans un même milieu au carré de l'amplitude vibratoire.

4. Fresnel adopta en outre les principes ou *postulata* suivants :

1° *Principe de la conservation des forces vives.*

Quand le mouvement lumineux se réfléchit ou se réfracte, il n'y a aucune force vive perdue, et la force vive des vibrations incidentes se retrouve en totalité dans les vibrations des ondes réfléchie et réfractée.

2° *Principe de la composition des petits mouvements dans un même milieu.*

Les amplitudes des vibrations peuvent être composées et décomposées suivant les principes de la Cinématique, c'est-à-dire suivant la règle du parallélogramme.

3° *Principe de continuité,* ou composition des amplitudes exécutées à la surface de séparation des milieux différents.

L'oscillation de l'onde incidente se partage entre les ondes réfléchie et réfractée, de manière que les composantes des trois amplitudes parallèles à la surface réfléchissante se composent suivant la règle du parallélogramme : ce qu'on exprime en disant qu'il y a *continuité* dans les vibrations, parallèlement à la surface de séparation des milieux.

Fresnel admit que la continuité ne devait pas s'étendre aux composantes normales à cette surface.

4° *Principe de concomitance des vibrations.* — Les vibrations des rayons incident, réfléchi et réfracté ont la même phase sur la surface de séparation des milieux.

5° *Extension de la loi de Newton* au calcul de la vitesse de propagation de la lumière.

Cette vitesse v est proportionnelle à la racine carrée du quotient de l'élasticité e par la densité d du milieu où s'exécutent les vibrations, $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$.

Fresnel en conclut immédiatement que les densités de l'éther dans les divers milieux sont en raison inverse du carré des indices de réfraction, en admettant que la force élastique élémentaire reste la même dans tous les milieux *isotropes*.

5. Ces divers principes conduisent aux équations suivantes :

1° *Équation des forces vives.* — La propagation par ondes planes donne aux rayons lumineux une constitution périodique dans l'espace telle, qu'à un instant donné le mouvement oscillatoire se retrouve le même dans des tranches parallèles distantes d'une ou plusieurs longueurs d'onde : il suffit donc de considérer l'intervalle compris entre deux de ces tranches consécutives.

Si l'on isole dans chacun des trois rayons incident (*fig.* 1, *Pl. II*), réfléchi et réfracté un prisme d'éther dont les arêtes soient respectivement parallèles à leur direction ayant une base commune sur la surface de séparation des milieux, le mouvement lumineux incident compris dans le *prisme incident* se transmettra intégralement sans sortir des deux autres. On évaluera aisément la force vive moyenne relative des trois rayons en limitant la longueur de ces prismes à une *longueur d'onde* entre deux sections droites, c'est-à-dire entre deux tranches parallèles à l'onde, mm', nn', pp'.

Soient T la durée d'une vibration, A son amplitude, S l'aire de la section droite du prisme, λ la longueur d'onde correspondante ou sa hauteur, D la densité du milieu où s'exécute la vibration A ; la force vive d'une tranche d'épaisseur dx, située à une distance x de la base, à l'instant t, sera

$$\mathrm{S.D.A^2}\sin^2 2\pi\left(\frac{t}{\mathrm{T}}+\frac{x}{\lambda}\right)dx.$$

La force vive totale sera la somme des forces vives élémentaires

$$\mathrm{S.A^2.D.}\int_0^{\lambda}\sin^2 2\pi\left(\frac{t}{\mathrm{T}}+\frac{x}{\lambda}\right)dx.$$

On aurait trois expressions identiques; mais l'intégrale aura la même valeur, c'est-à-dire une valeur indépendante

de λ; car en posant $\frac{x}{\lambda} = z$, l'expression se réduit à

$$S.D.A^2\lambda.\int_0^1 \sin^2 2\pi\left(\frac{t}{T}+z\right)dz.$$

Donc, en désignant par 1 l'amplitude incidente, A et B les amplitudes réfléchie et réfractée, D la densité de l'éther dans le premier milieu, d dans le milieu réfringent, i et r les angles d'incidence et de réfraction, il viendra, en écrivant que la force vive incidente est égale à la somme des forces vives incidente et réfléchie, après la suppression de l'intégrale facteur commun,

$$D.\sin i\cos i = D.A^2.\sin i\cos i + d.B^2.\sin r\cos r,$$

car les aires des sections droites sont proportionnelles aux cosinus de leur angle avec la surface réfléchissante et les longueurs d'onde aux vitesses de propagation, c'est-à-dire au rapport des sinus des mêmes angles. L'interprétation précitée de la loi de Newton donne la valeur du rapport des densités $\frac{d}{D} = \frac{\sin^2 i}{\sin^2 r}$; d'où l'on conclut

$$(1 - A^2)\sin r\cos i = B^2\sin i\cos r.$$

Cette équation est indépendante de l'orientation des oscillations dans le plan d'onde.

6. Fresnel particularise alors l'orientation des vibrations et traite les deux cas suivants :

1° *Vibrations perpendiculaires au plan d'incidence.* — Par raison de symétrie ces vibrations se partagent sans altération dans leur direction, et si l'on désigne par des minuscules les amplitudes dans ce cas particulier, on aura d'abord entre elles la relation précédente

$$(1 - a^2)\sin r\cos i = b^2\sin i\cos r,$$

et la relation de continuité complète, puisqu'elles restent parallèles à la surface de séparation (*fig.* 2, *Pl. II*),

$$1 + a = b.$$

2° *Vibrations parallèles au plan d'incidence.* — Distinguant les amplitudes dans ce cas par un indice, on aura toujours

$$(1 - a_1^2)\sin r\cos i = b_1^2 \sin i\cos r,$$

et l'équation de continuité entre les projections de ces amplitudes sur la surface de séparation (*fig.* 3, *Pl. II*)

$$(1 - a_1)\cos i = b_1 \cos r.$$

On rejette l'équation de continuité entre les projections de ces amplitudes normalement à cette surface,

$$(1 + a_1)\sin i = b_1 \sin r.$$

Il y aurait, en effet, incompatibilité entre cette relation et les deux précédentes.

On arrive ainsi aux valeurs

$$a = -\frac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \qquad a_1 = \frac{\tang(i-r)}{\tang(i+r)},$$

$$b = \frac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)}, \qquad b_1 = \frac{2\cos i\sin r}{\sin(i+r)\cos(i-r)},$$

lesquelles permettent, d'après le principe de la composition des petits mouvements dans le même milieu, de déterminer les amplitudes et les directions des oscillations réfléchie et réfractée A et B dans le cas général.

7. 3° *Cas général : vibrations orientées d'une manière quelconque.* — Décomposons l'amplitude incidente en deux (*fig.* 4, *Pl. II*), l'une $\cos\omega$ sur le plan d'incidence, l'autre $\sin\omega$ normale à ce plan; on obtiendra, à l'aide des *coefficients de réduction* calculés ci-dessus, les composantes correspondantes $A\cos\alpha$, $A\sin\alpha$, $B\cos\beta$ et $B\sin\beta$ des amplitudes réfractée et réfléchie

$$\begin{cases} A\cos\alpha = a_1\cos\omega, \\ A\sin\alpha = a\sin\omega, \end{cases} \qquad \begin{cases} B\cos\beta = b_1\cos\omega, \\ B\sin\beta = b\sin\omega, \end{cases}$$

d'où l'on conclut

$$\tang\omega = \frac{a_1}{a}\tang\alpha = \frac{b_1}{b}\tang\beta,$$

expression qui donne l'orientation des vibrations réfléchie et réfractée en fonction de l'orientation de la vibration incidente.

On en déduit encore

$$\begin{cases} A^2 = \dfrac{1}{\dfrac{\cos^2\alpha}{a_1^2} + \dfrac{\sin^2\alpha}{a^2}}, \\ B^2 = \dfrac{1}{\dfrac{\cos^2\alpha}{b_1^2} + \dfrac{\sin^2\alpha}{b^2}}, \end{cases}$$

$$\begin{cases} A^2 = a_1^2\cos^2\omega + a^2\sin^2\omega, \\ B^2 = b_1^2\cos^2\omega + b^2\sin^2\omega, \end{cases}$$

formules qui représentent l'amplitude des mêmes vibrations en fonction de leur orientation propre et en fonction de celle de la vibration incidente : A^2 et B^2 expriment évidemment l'intensité de ces rayons.

8. Tel est l'admirable et simple enchaînement d'idées qui soumit désormais au calcul les phénomènes si variés de la réflexion et de la réfraction de la lumière, phénomènes qui avaient semblé jusque-là déjouer la sagacité des plus grands géomètres. Fresnel montra sans peine que les lois déduites de ses formules s'accordaient parfaitement avec les expériences de Malus et de M. Brewster; il put donc légitimement identifier les propriétés de la lumière polarisée avec celles du mouvement défini par ses calculs.

De cette identification il conclut que la vibration lumineuse doit être perpendiculaire au plan de polarisation.

La démonstration en est très-simple : l'expérience avait montré à Malus que la lumière polarisée dans le plan d'incidence se réfléchit sans jamais s'éteindre quelle que soit l'incidence, tandis que la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence s'éteint par réflexion sous une incidence particulière dont M. Brewster formula la loi : cet angle, d'après la *loi de Brewster*, est défini par la

condition $i + r = 90$ degrés. Or, la discussion des valeurs de a et de a_1 montre que a_1 s'annule pour cette incidence, tandis que a varie sans jamais passer par zéro : comme a_1 est l'expression de la vibration réfléchie parallèle au plan d'incidence, la vibration lumineuse est normale au plan de polarisation.

Des vérifications détaillées furent faites alors par Fresnel et par d'autres physiciens éminents, et c'est à cette occasion que M. Brewster déclara que les lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière étaient désormais connues avec autant d'exactitude que celles du mouvement des astres.

Théorie modifiée de Mac Cullagh et de M. Neumann.

9. Au milieu de l'admiration qui entourait une œuvre si neuve et si profonde, s'élevaient quelques doutes sur la solidité de cette théorie : plusieurs des principes adoptés paraissaient à certains esprits faire tache dans l'œuvre. Fresnel, il est vrai, n'a pas donné toujours les meilleurs arguments pour justifier ses hypothèses, et un certain nombre de géomètres ne se contentèrent pas de ces espèces d'oracles du génie. La discontinuité normale à la surface de séparation des milieux paraissait surtout leur déplaire; il leur semblait que dans une théorie parfaite une irrégularité géométrique si grossière ne devait pas exister : aussi saluèrent-ils avec enthousiasme la théorie modifiée à laquelle Mac Cullagh et M. Neumann arrivèrent simultanément quelques années plus tard.

Ces géomètres reproduisaient les raisonnements de Fresnel, mais avec deux altérations profondes : ils admettaient la continuité parfaite des amplitudes vibratoires et l'égalité absolue des densités de l'éther dans tous les milieux.

Par l'effet d'une compensation singulière dans les hypothèses, les formules auxquelles ils arrivaient étaient identiques à celles de Fresnel pour les éléments du rayon i ; l'amplitude réfractée n'était modifiée que par un

coefficient constant égal à l'indice du milieu réfringent; mais la vibration était forcément parallèle au plan de polarisation.

10. Cette théorie se résume dans les équations suivantes.

En effaçant le rapport des densités devenu égal à 1, la relation déduite de la conservation des forces vives s'écrit

$$(1 - A'^2)\sin i\cos i = B'\sin r\cos r;$$

par suite, les cas particuliers étudiés précédemment deviennent :

1° *Vibrations particulières au plan d'incidence.*

$$(1 - a'^2)\sin i\cos i = b'\sin r\cos r,$$
$$1 + a' = b'.$$

2° *Vibrations parallèles au plan d'incidence.*

$$(1 - a_1'^2)\sin i\cos i = b_1'\sin r\cos r,$$
$$(1 - a_1')\cos i = b_1'\cos r,$$
$$(1 + a_1')\sin i = b_1'\sin r.$$

La mise en équation est la même que dans le calcul de Fresnel, à une exception près, car il y a une équation de plus dans le second groupe, équation superflue d'ailleurs, vu le nombre d'inconnues; elle exprime que la continuité est rigoureuse normalement à la surface de séparation des milieux. Quoiqu'elle soit superflue, elle n'est nullement incompatible avec les deux autres, comme dans la théorie de Fresnel, et l'on peut s'assurer qu'en multipliant membre à membre les deux équations de continuité du second groupe on reproduit l'équation correspondante des forces vives.

Les valeurs qu'on déduit de ces relations sont les suivantes :

$$\begin{cases} a' = \dfrac{\tan(i-r)}{\tan(i+r)}, \\ b' = \dfrac{\sin i}{\sin r}\cdot\dfrac{2\cos i\sin r}{\sin(i+r)\cos(i-r)}, \end{cases} \qquad \begin{cases} a_1' = -\dfrac{\sin(i-r)}{\sin(i+r)}, \\ b_1' = \dfrac{\sin i}{\sin r}\cdot\dfrac{2\sin r\cos i}{\sin(i+r)}. \end{cases}$$

On reconnaît immédiatement l'identité de ces valeurs avec celles de la théorie de Fresnel, au facteur constant près $\frac{\sin i}{\sin r} = n$, qui affecte les vibrations réfractées; seulement il y a inversion dans les symboles accentués :

$$\begin{cases} a' = a_1, \\ b' = nb_1, \end{cases} \qquad \begin{cases} a'_1 = a, \\ b'_1 = nb, \end{cases}$$

ce qui revient à dire que les directions des amplitudes sont à angle droit de ce qu'elles étaient dans la théorie de Fresnel : par suite, les hypothèses modifiées exigent que la vibration soit dans le plan de polarisation.

Quant au facteur constant n, il est loin de constituer une divergence entre les deux théories; il restitue, au contraire, l'égalité d'intensité de leurs rayons réfractés; car, dans les idées de Fresnel, l'intensité relative du rayon réfracté n'est pas mesurée par le carré de l'amplitude, mais par ce carré que multiplie la densité relative du milieu où elle s'exécute. L'identification des deux théories est donc complète; on reviendra plus loin sur ce point important.

Comparaison des deux théories. Introduction du principe de la conservation des quantités de mouvement des composantes vibratoires normales à la surface de séparation des milieux.

11. Comparons maintenant les deux théories, non pas au point de vue de l'analyse mathématique, qui pourrait gagner en rigueur, mais en ce qui regarde les principes physiques.

Chacune semble avoir son point faible : celle de Fresnel, on l'a vu, renferme cette discontinuité qui a choqué quelques esprits; l'autre admet que l'éther possède la même densité dans tous les corps, hypothèse grave par ses conséquences; elle détruit, en effet, du même coup, l'explication si naturelle de l'aberration et de quelques autres

phénomènes fondamentaux de l'optique; elle est même contredite par la belle expérience de M. Fizeau sur l'entraînement des ondes dans les corps en mouvement.

Mais quelques physiciens ou géomètres lui pardonnent cette contradiction en faveur du rétablissement de la continuité rigoureuse, et la compatibilité des équations de continuité avec celle des forces vives leur paraît une confirmation péremptoire de la vérité des hypothèses.

Ces deux difficultés ont-elles la même importance ? Évidemment non : l'une conduit à une contradiction grave de faits et d'analogies presque incontestables; l'autre est une simple irrégularité inexpliquée, mais qui ne contredit aucun principe sérieux.

12. Je pense même avoir résolu cette difficulté relative à la *discontinuité normale* de la théorie de Fresnel, et interprété d'une manière plus plausible la suppression de cette équation litigieuse. Aussi verra-t-on dans ce qui va suivre non-seulement pourquoi cette équation est fausse, mais comment on doit la modifier pour la rendre exacte.

Voici comment on peut formuler cette interprétation :

Le postulatum de Fresnel sur la continuité des amplitudes cache, sous une forme géométrique, un principe de Mécanique bien connu, celui de la *conservation des quantités de mouvement :* leur expression mathématique coïncide dans le cas du mouvement vibratoire parallèle à la surface de séparation des milieux, tandis qu'elle diffère pour la composante normale.

Cette différence dans le mode de propagation des deux genres de mouvement ressort naturellement de l'idée qu'on se fait sur la constitution de l'éther à la surface de séparation des milieux : il doit y avoir transition insensible entre la densité de l'éther des deux milieux; cette variation s'opère dans les tranches avoisinant cette surface, et l'épaisseur des couches de transition, quoique très-petite en valeur absolue, doit être cependant fort appréciable relati-

vement à l'amplitude de l'oscillation lumineuse ou à la longueur d'onde.

Si l'on considère la propagation des composantes vibratoires parallèles à la surface de séparation des milieux, les trois vibrations concomitantes, s'effectuant dans les mêmes couches, mettront donc en mouvement un fluide qui aura une densité commune aux trois oscillations dans toute l'étendue de leur course; la loi de conservation des quantités de mouvement se réduira donc à la loi de composition des petits mouvements dans un même milieu, c'est-à-dire à la règle du parallélogramme.

Cette grande régularité dans la transmission du mouvement ne se présentera plus pour les composantes normales à la surface de séparation; chaque oscillation ne s'effectuera plus dans un fluide homogène; le mécanisme de transmission dans l'intérieur de la tranche de passage sera donc assez complexe et difficile à définir; mais l'hypothèse généralement acceptée, que la régularité se rétablit au delà de cette tranche et qu'aucun mouvement ne se diffuse au dehors, légitime l'application du théorème des quantités de mouvement qui élimine, comme on le voit, ces mouvements irréguliers et mal définis dont la résultante n'a pas d'effet hors d'un certain espace limité.

Les oscillations de part et d'autre de la tranche de passage s'effectuant dans des milieux différents, la continuité géométrique des amplitudes n'a plus de sens. Si, au contraire, on multiplie chaque amplitude par une quantité proportionnelle à la densité du milieu dans lequel elle s'exécute, on aura la véritable continuité; non plus la continuité géométrique, mais la continuité dynamique : l'équation des composantes normales devient alors

$$(1 + a_1) \sin i \, D = b_1 \sin r d;$$

au rapport $\frac{d}{D}$ sa valeur $\frac{\sin^2 i}{\sin^2 r}$, il vient

$$(1 + a_1) \sin r = b_1 \sin i,$$

équation parfaitement compatible avec l'équation de continuité et l'équation des forces vives du second groupe.

13. En résumé, le raisonnement précédent, qu'on pourrait exposer, sinon avec plus de simplicité, peut-être avec plus de rigueur, lève une difficulté qui a arrêté un certain nombre de physiciens et de géomètres, et donne à l'assertion de Fresnel une interprétation plus plausible, en supprimant les explications peu satisfaisantes qui ont été proposées pour la justifier.

La théorie de Fresnel recouvre donc cette symétrie qui donnait à la théorie modifiée une allure si élégante ; elle a, en outre, sur celle-ci, l'incontestable supériorité d'être d'accord avec des expériences importantes, et de conserver l'explication naturelle de plusieurs phénomènes fondamentaux.

Cette interprétation de la discontinuité géométrique conduit non-seulement au rétablissement d'une équation, mais montre encore comment s'introduit la polarisation elliptique.

En effet, le raisonnement suppose que la *tranche de transition* n'a qu'une influence négligeable sur la masse des particules oscillantes : c'est ce qui aura lieu dans la réflexion sur la surface de séparation de deux milieux ayant des densités peu différentes ; mais si la différence de densité entre les deux milieux est assez grande, la zone de transition aura nécessairement une épaisseur beaucoup plus considérable ; l'analyse précédente ne sera qu'une approximation plus ou moins grossière, et il sera nécessaire de tenir compte des temps inégaux que mettront à se propager dans cette tranche les composantes parallèles et normales. De là ces différences de marche entre les rayons polarisés dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire, différences qui sont mises en évidence par les phénomènes de polarisation elliptique auxquels donne lieu la réflexion : d'un autre côté, l'indice de réfraction, c'est-à-dire le rap-

port des densités des deux milieux, serait la cause unique de ces avances ou retards dans la phase des oscillations; c'est ce que confirmerait la loi que M. Jamin a donnée sur la relation entre la grandeur de l'indice de réfraction et le signe de la différence de phase : au-dessous de l'indice 1,46 la réflexion est négative, au-dessus elle est positive.

Comme conclusion, je substitue à la discontinuité admise par Fresnel le *principe de la conservation des quantités de mouvement des composantes vibratoires normales à la surface de séparation des milieux.*

II. — Réflexion cristalline.

Observations préliminaires.

14. La solution du problème de la réfraction et de la réflexion de la lumière dans les milieux isotropes ouvrait évidemment la voie à la solution du problème analogue relatif aux milieux cristallisés. Fresnel fut enlevé trop tôt à la science, et n'eut pas le temps de couronner son œuvre; ce furent Mac Cullagh et M. Neumann qui, avec leur théorie modifiée, eurent l'honneur de donner, chacun suivant une méthode propre, l'expression mathématique de ces phénomènes ,et les expériences antérieures de M. Brewster et de Seebeck fournirent à ces calculs de précieuses vérifications.

Ces deux géomètres n'apportèrent d'ailleurs aucune idée nouvelle dans la mise en équations du problème; le principe des forces vives et la continuité absolue qui, cette fois, ne donne plus de condition superflue, fournissent le nombre de relations nécessaires et suffisantes; ce nombre, égal à celui des inconnues, est encore quatre, comme dans le cas des milieux isotropes, à savoir : l'amplitude réfléchie, son azimut et les deux amplitudes réfractées.

Grâce à l'hypothèse de l'égalité de densité de l'éther dans tous les milieux, l'évaluation des forces vives n'offrait au-

cune difficulté spéciale; il ne restait pour achever la solution qu'à effectuer des calculs longs et peu symétriques; Mac Cullagh résolut la difficulté par une élégante méthode géométrique. Quant à M. Neumann, il osa attaquer de front les pénibles éliminations de sa théorie, et son travail restera un chef-d'œuvre de patience analytique.

15. Si Mac Cullagh et M. Neumann ont réussi à généraliser la théorie des milieux isotropes pour l'appliquer aux milieux cristallisés, il n'en fut pas de même pour Fresnel : on ne trouve presque rien dans ses Mémoires ou dans ses papiers inédits qui témoigne d'essais dans cette voie. Aussi, en voyant le peu d'efforts qu'a coûté aux deux géomètres éminents la généralisation de leurs principes, il paraît étrange que Fresnel, avec toutes les ressources de son génie, n'ait pas le premier posé les équations de la réflexion cristalline.

Quand on essaya de combler cette lacune, on se trouva arrêté sur plusieurs points : d'abord on n'apercevait dans la théorie des milieux isotropes de Fresnel que trois relations applicables au cas général au lieu de quatre, celle des forces vives et les deux équations de *continuité parallèle;* en outre, comment devait-on évaluer la densité de l'éther dans les milieux cristallisés? Dans son mémorable travail sur l'explication mécanique de la double réfraction, Fresnel avait d'ailleurs passé assez légèrement sur la constitution de l'éther, attribuant à l'élasticité un rôle exclusif et tranchant par divination les autres difficultés relatives au mouvement lumineux efficace; l'importance de toutes ces questions cependant ne lui échappait pas; mais il espérait vivre assez pour revenir sur ces assertions et en justifier la valeur; malheureusement il n'en fut pas ainsi.

Aussi, la théorie de la réflexion cristalline, traitée avec les idées de Fresnel, est-elle restée jusqu'à ce jour au point où l'a laissée le créateur de ces belles théories, c'est-à-dire

réduite à un système incomplet de trois équations contenant même un coefficient inconnu.

L'un des résultats de ce travail est de reconstituer cette théorie; je me suis efforcé de la présenter en suivant les idées et la méthode si simple de Fresnel.

16. Avant d'arriver à la solution du cas général des milieux cristallisés, il est utile de montrer d'abord que si le problème des milieux isotropes avait été traité par une marche différente, les principes de Fresnel auraient, même dans ce cas simple, conduit en apparence à un système incomplet de trois équations, insuffisant pour achever la question.

En effet, au lieu de traiter séparément les deux cas particuliers cités plus haut, on peut se proposer de mettre directement en équations le cas où la vibration incidente est située dans un azimut quelconque; la relation déduite des forces vives étant indépendante de l'orientation des vibrations s'applique immédiatement à ce cas:

$$(1 - A^2)\sin r\cos i = B^2\cos r\sin i.$$

La difficulté se présente dans l'application du principe de continuité, car, Fresnel rejetant la continuité normale, le nombre d'équations qu'on en peut déduire est de *deux* seulement.

Conservant les mêmes notations, on aura pour expression de la continuité parallèle (*fig.* 4)

$$\text{axe des } x\ldots \quad \cos\omega\cos i - A\cos\alpha\cos i = B\cos\beta\cos r,$$
$$\text{axe des } y\ldots \quad \sin\omega + A\sin\alpha = B\sin\beta.$$

Ainsi donc, trois équations seulement, en adoptant le principe de discontinuité (sans l'interprétation qui a été proposée précédemment); par suite, on ne peut achever la solution du problème.

La solution de ce système incomplet paraît donc impossible; pourtant elle a été donnée; par quel artifice implicite y est-on parvenu?

17. Fresnel aurait probablement songé à obtenir une quatrième équation en analysant de plus près la discontinuité normale, si cette nouvelle marche s'était présentée à son esprit; mais la symétrie du plan d'incidence l'avait avant tout préoccupé, et c'est en vertu de cette symétrie qu'il dédoubla l'équation des forces vives, en sorte qu'il obtint un nombre suffisant d'équations. Il admit alors implicitement qu'il y a égalité non-seulement entre la force vive de la vibration incidente et celle des vibrations réfractée et réfléchie, mais que cette égalité a lieu *séparément* dans chacun des deux systèmes qui forment leurs composantes parallèles ou normales au plan d'incidence. C'est ainsi qu'il écrivit les deux relations

$$(\sin^2\omega - A^2\sin^2\alpha)\sin r\cos i = B^2\sin^2\beta\cos r\sin i,$$
$$(\cos^2\omega - A^2\cos^2\alpha)\sin r\cos i = B^2\cos^2\beta\cos r\sin i,$$

lesquelles, jointes aux deux équations de continuité, ont permis de trouver les quatre valeurs

$$\frac{A\sin\alpha}{\sin\omega},\quad \frac{A\cos\alpha}{\cos\omega},\quad \frac{B\sin\beta}{\sin\omega},\quad \frac{B\cos\beta}{\cos\omega},$$

dans lesquelles on reconnaît $-a$, $-a_1$, b, b_1.

18. Dans la théorie de Mac Cullagh et Neumann, cette condition de symétrie était implicitement apportée par les conditions géométriques. Aussi, lorsqu'on pose les équations en suivant la marche précédente, on retrouve comme conséquence immédiate, sans qu'on l'ait introduite explicitement dans les hypothèses, que le plan d'incidence est un plan de symétrie et que, par suite, il y a deux systèmes particuliers de vibrations auxquels s'applique séparément le principe des forces vives; ce sont les deux cas particuliers de Fresnel :

(1) $$(1 - A'^2)\sin i\cos i = B'^2\sin r\cos r,$$

(2) axe des x... $$\cos\omega'\cos i - A'\cos\alpha'\cos i = B'\cos\beta'\cos r,$$

(3) axe des y... $$\sin\omega' + A'\sin\alpha' = B'\sin\beta',$$

(4) axe des z... $$\cos\omega'\sin i + A'\cos\alpha'\sin i = B'\cos\beta'\sin r.$$

Il est évident qu'en multipliant membre à membre les équations (2) et (4) on obtient

$$(\cos^2\omega' - A'^2\cos^2\alpha')\sin i\cos i = B'^2\cos^2\beta'\sin r\cos r,$$

laquelle, retranchée membre à membre de l'équation (1), donne

$$(\sin^2\omega' - A'^2\sin^2\alpha')\sin i\cos i = B'^2\sin^2\beta'\sin r\cos r,$$

équations qui sont identiques avec les suivantes :

$$(1 - a'^2)\sin i\cos i = b'^2\sin r\cos r,$$
$$(1 - a_1'^2)\sin i\cos i = b_1'^2\sin r\cos r.$$

On voit qu'il était superflu d'écrire l'équation des forces vives dans les deux cas particuliers traités plus haut, puisque c'était imposer comme nouvelle une condition implicitement contenue dans l'énoncé. Il n'y a donc pas lieu d'admirer cette compatibilité observée dans la théorie modifiée et encore moins de l'invoquer comme une preuve en faveur de ses hypothèses fondamentales.

19. Mais puisque nous avons rétabli précédemment l'équation qui manquait en substituant la continuité dynamique à la continuité géométrique, nous pouvons, même dans la théorie de Fresnel, supprimer la condition explicite de symétrie du plan d'incidence en rétablissant la quatrième équation

$$\cos\omega\sin i - A\cos\alpha\sin i = B'\frac{d}{D}\cos\beta\sin r.$$

Substituant à $\frac{d}{D}$ sa valeur et comparant aux trois autres, on obtient le système

$$(1 - A^2)\sin r\cos i = B^2\sin i\cos r,$$
$$\cos\omega\cos i - A\cos\alpha\cos i = B\cos\beta\cos r,$$
$$\sin\omega + A\sin\alpha = B\sin\beta,$$
$$\cos\omega\sin r + A\cos\alpha\sin r = B\cos\beta\sin i;$$

d'où l'on déduit, comme précédemment,

$$(\cos^2\omega - A^2\cos^2\alpha)\sin r\cos i = B^2\sin i\cos r,$$
$$(\sin^2\omega - A^2\sin^2\alpha)\sin r\cos i = B^2\sin i\cos r,$$

expressions qu'on avait posées directement.

20. Ainsi, plus on avance dans l'examen des deux théories, plus on voit leur identité s'accroître dans leur expression mathématique; on arrive même à soupçonner que cette identité n'est due qu'à une coïncidence de calcul, sans valeur au point de vue de la théorie physique, que c'est la même analyse traitée pour ainsi dire avec d'autres variables et dans laquelle les formules de transformation ont reçu une interprétation heureuse. Le calcul suivant confirme dans cette opinion.

Il n'est pas difficile, en effet, de montrer *à priori*, sans résoudre les équations et en tirer les valeurs précédemment données, que les équations de la théorie modifiée ne sont que le résultat d'un véritable changement de nom donné aux variables dans les équations de la théorie de Fresnel.

Pour le démontrer le plus simplement possible, on va d'abord, dans les deux théories, substituer à l'équation des forces vives, qui est du second degré par rapport aux amplitudes, une équation linéaire par rapport à ces variables, afin de rendre le calcul beaucoup plus symétrique; cette transformation d'ailleurs n'est pas nouvelle, car elle a été employée dans la résolution des cas particuliers étudiés en premier lieu.

On l'obtiendra aisément dans chaque théorie en divisant l'une des équations dédoublées des forces vives par l'une des équations de continuité; autrement dit, on obtiendra le système cherché de quatre équations linéaires en décomposant en facteurs linéaires les deux équations partielles des forces vives, de manière à reproduire les trois équations de continuité.

21. Dans la théorie de Fresnel on trouve :

$$(p)\quad \text{axe des } x\ldots\quad (\cos\omega - A\cos\alpha)\cos i = B\cos\beta\cos r,$$

$$(q)\quad \text{axe des } z\ldots\quad (\cos\omega + A\cos\alpha)\sin i = B\cos\beta\sin r\frac{d}{D},$$

$$(r)\quad \text{axe des } y\ldots\quad \sin\omega + A\sin\alpha = B\sin\beta,$$

$$(s)\quad (\sin\omega - A\sin\alpha)\sin i\cos i = B\sin\beta\sin r\cos r\frac{d}{D}.$$

On reconnaît les trois équations de continuité dans les trois premières; quant à la dernière, elle reproduit l'une des équations partielles des forces vives par multiplication convenable avec la précédente.

Les équations de la théorie modifiée s'obtiennent sans calcul nouveau, en effaçant le facteur $\frac{d}{D}$ et en accentuant les symboles A, B, ω, α, β :

$$(p')\quad (\cos\omega' - A'\cos\alpha')\cos i = B\cos\beta'\cos r,$$

$$(q')\quad (\cos\omega' + A'\cos\alpha')\sin i = B'\cos\beta'\sin r,$$

$$(r')\quad \sin\omega' + A'\sin\alpha' = B'\sin\beta',$$

$$(s')\quad (\sin\omega' - A'\sin\alpha')\sin i\cos i = B'\sin\beta'\sin r\cos r.$$

Or, ce deuxième système est identique au premier, *équation pour équation*, par le changement de variables que voici :

$$A = -A',$$

$$B = B'\sqrt{\frac{D}{d}},$$

$$\omega = \omega' + \frac{\pi}{2},$$

$$\alpha = \alpha' + \frac{\pi}{2},$$

$$\beta = \beta' + \frac{\pi}{2}.$$

En effet, substituant ces valeurs dans le premier système,

il vient

$$(p'') \quad (\sin\omega' - A'\sin\alpha')\cos i = B'\sin\beta'\cos r\sqrt{\frac{D}{d}} = 0,$$

$$(q'') \quad (\sin\omega' + A'\sin\alpha')\sin i = B'\sin\beta'\sin r\sqrt{\frac{d}{D}} = 0,$$

$$(r'') \quad \cos\omega' + A\cos\alpha' = B'\cos\beta'\sqrt{\frac{D}{d}} = 0,$$

$$(s'') \quad (\cos\omega' - A\cos\alpha')\sin i\cos i = B'\cos\beta'\sin r\cos r\sqrt{\frac{d}{D}} = 0.$$

Comparant les équations (p'') et (s'), (q'') et (r), (r'') et (q'), (s'') et (p'), on obtient *quatre fois* comme condition d'identité de toutes ces équations la même expression

$$\sqrt{\frac{d}{D}} = \frac{\sin i}{\sin r} \quad \text{ou} \quad \frac{d}{D} = \frac{\sin^2 i}{\sin^2 r} = n^2.$$

L'interprétation de ce changement de variables constitue justement l'énoncé des principes de la théorie modifiée quant à la valeur de α; le changement de signe de A s'explique géométriquement (17) et ne constitue aucune divergence entre les deux théories.

THÉORIE DE MAC CULLAGH ET NEUMANN DANS LE CAS GÉNÉRAL DE LA RÉFLEXION CRISTALLINE.

22. Si l'on voulait conserver une exposition symétrique des deux théories cristallines, ce serait ici le lieu de développer les idées qui m'ont permis de reconstituer une théorie d'après les principes de Fresnel; mais ce serait à la fois déroger à l'ordre historique et manquer de bonne foi que de reléguer au second plan des travaux dont l'importance, sinon l'originalité, est si considérable : on ne doit pas en effet dissimuler que si la théorie de Mac Cullagh et Neumann doit beaucoup à l'œuvre de Fresnel, dont elle est née, l'œuvre de Fresnel lui devra beaucoup aussi : il est donc juste d'exposer d'abord les travaux qui ont frayé le premier chemin sur ce terrain difficile, résultat impor-

tant dont tout l'honneur revient aux savants géomètres déjà si souvent cités.

Les considérations présentées plus haut montrent avec quelle facilité Mac Cullagh et M. Neumann obtinrent les équations fondamentales de la réflexion cristalline : aucune généralisation n'était utile, le développement analytique seul de ces équations présentait des difficultés ou plutôt des longueurs. On ne suivra pas le géomètre allemand dans ses laborieux calculs; il sera plus intéressant de résumer l'élégant Mémoire de Mac Cullagh dont la méthode servira plus loin à reconstituer la théorie cristalline d'après les idées de Fresnel.

23. La méthode géométrique de Mac Cullagh est fondée sur les remarques suivantes :

Si l'on connaissait les azimuts de polarisation et les intensités relatives du rayon incident et du rayon réfléchi correspondant aux deux cas particuliers où l'un des rayons réfractés est éteint, le problème serait résolu; car il suffirait de décomposer la vibration incidente suivant les deux *directions uniradiales* connues, de calculer les deux *composantes uniradiales* de la vibration réfléchie, laquelle peut être alors reconstituée en grandeur et en direction : c'est une décomposition d'amplitude analogue à celle que Fresnel imagina dans sa théorie des milieux isotropes.

Or, comme on connaît *à priori*, d'après la théorie de la double réfraction, la direction de la vibration réfractée (laquelle reste fixe quelle que soit la polarisation incidente), les quatre éléments inconnus, à savoir : les amplitudes des vibrations réfractée et réfléchie, les azimuts des vibrations réfléchie et incidente, se détermineront dans chacun des deux cas particuliers uniradiaux à l'aide des quatre équations connues déduites de la continuité rigoureuse et de la conservation des forces vives.

Equations d'un système uniradial.

24. Étant donnés l'angle d'incidence de l'onde plane i, la direction de la surface réfléchissante par rapport aux axes principaux d'élasticité optique, et la position du plan d'incidence sur cette surface, la construction d'Huyghens généralisée par Fresnel permet de calculer les directions des ondes planes réfractées, les directions de propagation lumineuse efficaces correspondantes, c'est-à-dire les rayons réfractés et la position de la vibration réfractée dans chaque rayon. Cette vibration est dans le plan de l'onde; Fresnel conclut qu'elle est la projection du rayon réfracté sur son onde plane, mais Mac Cullagh et Neumann admettent qu'elle est à angle droit sur cette direction, de sorte que, dans la théorie qui va suivre, la vibration sera rigoureusement transversale au rayon réfracté.

Il n'entre pas dans le cadre de ce Mémoire de développer les calculs relatifs à la surface d'onde; on supposera donc donnés ou calculés les éléments suivants, où l'on ne considère que l'*un seulement* des deux rayons réfractés :

i, l'angle d'incidence;

r, l'angle de réfraction de l'onde plane;

θ_1, l'angle de la vibration incidente avec le plan d'incidence dans la position uniradiale, c'est-à-dire celle qui conserve seulement l'un des rayons réfractés;

θ_2, l'angle de la vibration réfractée conservée avec le plan d'incidence;

θ_3, l'angle de la vibration réfléchie dans la position uniradiale correspondante;

τ_1, τ_2, τ_3, les amplitudes respectives de ces vibrations.

Les équations fondamentales d'un système uniradial ne se distinguent de celles des milieux isotropes que par l'évaluation du volume des prismes d'éther de Fresnel.

On voit aisément, d'après Mac Cullagh, que *ces volumes sont entre eux comme les ordonnées abaissées des points*

de contact des ondes planes d'Huyghens *sur la surface de séparation des milieux.*

En désignant par z_1, z_2, z_3 ces ordonnées, on aura l'équation des forces vives

$$(\tau_1^2 - \tau_3^2) z_1 = \tau_2^2 z_2,$$

car évidemment $z_1 = z_3$. La densité de l'éther étant supposée la même dans tous les milieux, on n'a pas à tenir compte de cet élément.

25. Les équations de continuité ont, en réalité, été déjà données, avec des notations différentes : la vibration réfractée, étant dans le plan d'onde, est transversale à la normale au plan d'onde. Cette normale joue donc le rôle du rayon réfracté des milieux isotropes, quoique n'étant pas ici la direction lumineuse efficace : les équations de continuité du milieu cristallisé seront alors identiques avec celles des milieux isotropes (*fig.* 5, *Pl. II*) :

$$(1) \qquad (\tau_1 \cos\theta_1 - \tau_3 \cos\theta_3) \cos i = \tau_2 \cos\theta_2 \cos r,$$

$$(2) \qquad \tau_1 \sin\theta_1 + \tau_3 \sin\theta_3 = \tau_2 \sin\theta_2,$$

$$(3) \qquad (\tau_1 \cos\theta_1 + \tau_3 \cos\theta_3) \sin i = \tau_2 \cos\theta_2 \sin r.$$

Ce sont les équations du n° 21 dans lesquelles on a substitué θ_1, θ_2, θ_3 à la place de ω, α, β et $\frac{\tau_2}{\tau_1}$, $\frac{\tau_3}{\tau_1}$ au lieu de B et A.

Reste à évaluer les ordonnées z_1 et z_2. La valeur de z_1 est proportionnelle à $\sin i \cos i$; mais z_2 est plus compliqué, car le point de contact de la surface de l'onde avec l'onde plane réfractée ne coïncide pas avec la trace de la normale à l'onde plane.

Soient CTT′ (*fig.* 7, *Pl. II*) la surface de séparation des milieux, NTT′ l'onde plane réfractée, C le point d'incidence, CR la normale à l'onde réfractée, CV le rayon réfracté, V le point de contact, VV′ la vibration (d'après Mac Cullagh) de l'onde plane avec la surface d'onde, VCR $= \varepsilon$, NCR $= r$, on prend TC comme unité (pour obtenir RU

ou bien $z_1 = \sin i \cos i$), et la perpendiculaire cherchée z_2 ou VS a pour valeur

$$\sin r \cos r + \sin r \operatorname{tang} \varepsilon \sin \theta_2 \sin r,$$

car l'angle NRV est le complément de θ_2, ou bien

$$z_2 = \sin r \cos r (1 + \operatorname{tang} r \operatorname{tang} \varepsilon \sin \theta_2).$$

Dès lors, l'équation des forces vives devient

$$(\tau_1^2 - \tau_3^2) \sin i \cos i = \tau_2^2 \sin r \cos r (1 + \operatorname{tang} \varepsilon \operatorname{tang} r \sin \theta_2).$$

26. Cette équation du second degré, par rapport aux amplitudes, peut être remplacée par une équation linéaire.

En effet, multipliant membre à membre (1) et (3) après avoir fait passer les termes en τ_2 dans le second membre, il vient

$$(\tau_1^2 \cos^2 \theta_1 - \tau_3^2 \cos^2 \theta_3) \sin i \cos i = \tau_2 \cos^2 \theta_2 \sin r \cos r,$$

équation qui, retranchée de celle des forces vives, donne

$$\begin{aligned}(\tau_1^2 \sin^2 \theta_1 - \tau_3^2 \sin^2 \theta_3) &\sin i \cos i \\ &= \tau_2^2 \sin r \cos r (\sin^2 \theta_2 + \operatorname{tang} r \sin \varepsilon \sin \theta_2);\end{aligned}$$

celle-ci, comparée à l'équation (2), conduit à l'équation linéaire cherchée; les équations fondamentales peuvent donc se mettre sous la forme du système suivant :

$$\begin{gathered}(\tau_1 \sin \theta_1 - \tau_3 \sin \theta_3) \sin i \cos i = \tau_2 \sin r \cos r (\sin \theta_2 + \operatorname{tang} r \operatorname{tang} \varepsilon), \\ (\tau_1 \cos \theta_1 - \tau_3 \cos \theta_3) \cos i = \tau_2 \cos \theta_2 \cos r, \\ \tau_1 \sin \theta_1 + \tau_3 \sin \theta_3 = \tau_2 \sin \theta_2, \\ (\tau_1 \cos \theta_1 + \tau_3 \cos \theta_3) \sin i = \tau_2 \cos \theta_2 \sin r.\end{gathered}$$

Au second rayon réfracté correspond un système analogue : on l'obtient sans calcul nouveau en accentuant r, θ_1, θ_2, θ_3, τ_1, τ_2, τ_3 : le problème est donc résolu, car on peut calculer θ_1, θ'_1 les azimuts uniradiaux du rayon polarisé incident; θ_3, θ'_3 les azimuts uniradiaux du rayon polarisé réfléchi; $\frac{\tau_3}{\tau_1}$, $\frac{\tau'_3}{\tau'_1}$ les *coefficients d'altération* de l'amplitude réfléchie relativement à l'amplitude incidente : dès

lors un calcul simple, qui sera développé dans la deuxième Partie de ce Mémoire, donnera l'amplitude réfléchie en grandeur et en direction dans le cas général.

RECONSTITUTION D'UNE THÉORIE D'APRÈS LES PRINCIPES DE FRESNEL POUR LE CAS GÉNÉRAL DE LA RÉFLEXION CRISTALLINE.

27. On a vu que la marche suivie par Fresnel dans le cas des milieux isotropes supposait que le plan d'incidence était un plan de symétrie : le rétablissement d'une équation de continuité normale aurait permis seul d'établir les équations fondamentales de ce cas simple indépendamment de cette symétrie. Il n'est donc pas étonnant qu'on n'ait pas réussi à obtenir la solution du problème général de la réflexion cristalline; car dans ce cas le plan d'incidence cesse d'être un plan de symétrie, et le nombre d'équations de condition est insuffisant.

Maintenant que la discussion de la discontinuité normale a permis de rétablir une équation nouvelle, la question va se simplifier; mais la complication des éléments des ondes réfractées soulève des difficultés d'un autre ordre.

En effet, si l'on veut suivre les principes de Fresnel et accepter toutes ses conclusions, il faut admettre les résultats de sa théorie de la double réfraction : comment accommoder le principe de la continuité et celui des forces vives avec les conclusions suivantes ?

1° La direction du rayon lumineux réfracté extraordinairement est inclinée sur le plan de l'onde.

2° La vibration lumineuse est donnée en direction par la projection du rayon sur son plan d'onde.

3° La force élastique mise en jeu par cette oscillation n'est pas dans la direction du mouvement, elle est dans le plan projetant le rayon sur le plan d'onde et normale à ce rayon.

4° La vitesse de propagation normale de l'onde est proportionnelle à la racine carrée de la composante dans le plan d'onde de la force élastique.

5° La composante de la force élastique dans le plan d'onde est la seule qui produise une impression lumineuse : la composante normale à l'onde est étrangère aux phénomènes lumineux.

28. Le principe de continuité géométrique n'est plus évidemment applicable à la vibration réfractée. Ne doit-on pas en chercher une généralisation ?

Je pense qu'ici la généralisation la plus plausible consiste à appliquer la continuité, non pas aux amplitudes, mais aux forces élastiques qui produisent l'oscillation ; dans les milieux isotropes, parallèlement à la surface de séparation des milieux, composer géométriquement les amplitudes, c'était composer les vitesses, ou bien les quantités de mouvement, ou bien encore les forces ou accélérations, car toutes ces quantités étaient proportionnelles en grandeur et identiques en direction. Dans les milieux cristallisés où la force élastique n'est plus parallèle au mouvement, les vitesses et les accélérations ne peuvent plus être confondues : donc, si l'on veut conserver des conditions relatives à la continuité, il est nécessaire de choisir entre ces deux éléments.

La transition insensible de l'éther du milieu extérieur à celui du milieu cristallisé me paraît parfaitement compatible avec l'idée de la continuité entre les forces élastiques du milieu extérieur et celles du milieu cristallisé, du moins en ce qui concerne leurs composantes parallèles à la surface de séparation.

29. Quant aux composantes normales à la surface de séparation des milieux que Fresnel avait considérées comme discontinues, le mode d'équivalence ne sera plus de même nature : la transmission du mouvement a de l'analogie avec

un choc et le principe des quantités de mouvement qui en a si bien rendu compte dans le cas des milieux isotropes doit fournir encore une généralisation naturelle du principe de continuité. Mais il y a encore une ambiguïté; la vibration lumineuse efficace est située dans le plan de l'onde, mais elle n'est l'effet que d'une seule des composantes de la force élastique, la composante parallèle au plan de l'onde : l'autre composante devrait produire une oscillation longitudinale. Fresnel admit que cette oscillation n'a aucun effet lumineux; mais au point de vue mécanique doit-on la négliger aussi dans l'évaluation de la quantité de mouvement? J'admettrai purement et simplement, comme Fresnel, qu'on doit négliger cette composante longitudinale des vibrations réfractées.

30. Il reste encore un point délicat : la formule de Newton déjà citée, $V = \sqrt{\frac{e}{d}}$, contient à la fois l'élasticité et la densité du milieu vibrant : c'est elle qu'on a invoquée pour calculer la densité de l'éther dans le cas des milieux isotropes; pourra-t-elle encore servir sans réserve dans le cas des milieux cristallisés? Fresnel avait admis que dans toutes les substances isotropes l'élasticité est la même, et que la diversité des vitesses de propagation est uniquement due à l'inégalité de la densité de l'éther dans ces milieux. Mais dans les cristaux la vitesse de propagation est différente dans les diverses directions; et c'est à l'élasticité variable qu'il attribua cette variété : cependant la densité doit être également variable dans tous les sens, c'est-à-dire qu'une droite ne doit pas rencontrer le même nombre de molécules dans toutes les directions, et c'est cette constitution de l'éther qui est vraisemblablement la cause de cette élasticité variable. Il y aurait donc à distinguer si, dans la formule de Newton, c'est la *densité moyenne* ou la *densité linéaire* ci-dessus définie qu'il faut considérer. L'élasticité

variable ayant joué un rôle exclusif dans la théorie de la double réfraction de Fresnel, il faudrait admettre que c'est la densité moyenne qui doit entrer dans la formule. Mais alors il y aura deux inconnues dans cette formule, la densité et l'élasticité, de sorte que la connaissance de la vitesse de propagation sera insuffisante pour déterminer la valeur relative de la densité, laquelle est nécessaire pour le calcul de l'équation des forces vives.

31. En présence de ces difficultés, il y a lieu de se demander si l'extension de la loi de Newton est bien légitime : la formule $v = \sqrt{\frac{e}{d}}$ a été établie en partant de l'hypothèse de la compressibilité du milieu vibrant, tandis que l'éther lumineux vibrerait, suivant Fresnel, sans changement de densité. Dans le cas des milieux isotropes, on a supposé que l'élasticité est la même dans tous les milieux pour déduire de la loi de Newton le rapport inconnu des densités de l'éther ; mais on a fait deux hypothèses gratuites : il aurait mieux valu en admettre la conclusion finale, à savoir, que la densité de l'éther est proportionnelle au carré de l'indice de réfraction, plutôt que d'admettre sans démonstration suffisante d'abord la loi de Newton, puis l'égalité d'élasticité dans tous les milieux.

Si donc on se laisse guider par l'induction, on sera conduit à étendre cette conclusion aux milieux cristallisés ; on ne parlera pas de l'élasticité de l'éther. A la vérité, le célèbre Mémoire sur la double réfraction est fondé tout entier sur la considération de cette élasticité ; mais si l'on y regarde de plus près, on verra que les calculs et les raisonnements ne s'appliquent pas aux forces élastiques en particulier, mais à *toute cause* qui produirait une vitesse de propagation variable avec la direction du mouvement élémentaire. Je n'insiste pas sur ce point important auquel je réserve un Mémoire spécial, et je conclus sans autre

discussion à l'extension pure et simple aux milieux cristallisés de l'expression de la densité de l'éther dans les milieux isotropes.

32. En résumé, voici les principes auxquels je m'arrête pour l'établissement des équations fondamentales de la réflexion cristalline d'après les idées de Fresnel :

1° Il y a continuité entre les composantes des forces élastiques parallèles à la surface de séparation des milieux.

2° Il y a équivalence entre les quantités de mouvement des composantes lumineuses efficaces normalement à cette surface.

3° Il y a conservation des forces vives entre les amplitudes lumineuses efficaces.

4° La densité de l'éther est variable suivant la direction de l'oscillation et proportionnelle au carré de l'indice de réfraction de l'onde correspondante.

Calcul des équations fondamentales.

33. D'après la remarque de Mac Cullagh, il suffira d'établir séparément les équations des deux systèmes uniradiaux. Soient donc pour l'un de ses systèmes :

i, l'angle d'incidence ;

r, l'angle de réfraction de l'onde plane extraordinaire (*fig.* 8, *Pl. II*) ;

ε, l'angle du rayon extraordinaire avec sa normale d'onde ;

Θ_1, l'azimut uniradial de la vibration incidente compté à partir du plan d'incidence ;

Θ_2, l'azimut de la vibration réfractée ;

Θ_3, l'azimut uniradial de la vibration réfléchie.

La *fig.* 7, *Pl. II*, montre la disposition des divers éléments du rayon réfracté : CR la normale à l'onde, CV rayon correspondant, NTT′ plan de l'onde, RV vibration, RL force élastique (normale au rayon CV dans le plan RCV).

On calcule aisément les cosinus des angles que fait la force élastique avec la normale au plan d'incidence prise comme axe des y et la trace de ce plan sur la surface de séparation des milieux prise comme axe des x (*fig.* 8, *Pl. II*) :

$$\begin{aligned}\cos \mathrm{L}x &= \cos \mathrm{LR}\cos \mathrm{R}x + \sin \mathrm{LR}\sin \mathrm{R}x \cos \mathrm{LR}x \\ &= \cos\left(\frac{\pi}{2}+\varepsilon\right)\cos\left(\frac{\pi}{2}+r\right) \\ &\quad + \sin\left(\frac{\pi}{2}+\varepsilon\right)\sin\left(\frac{\pi}{2}+r\right)\cos\Theta_2 \\ &= \sin\varepsilon\sin r + \cos\varepsilon\cos r\cos\Theta_2, \\ \cos \mathrm{L}y &= \cos \mathrm{V}y \,.\, \cos \mathrm{LV} = \sin\Theta_2\cos\varepsilon.\end{aligned}$$

Le troisième cosinus à calculer est cos KZ, c'est-à-dire le cosinus de la direction de la vibration avec l'axe des Z :

$$\cos \mathrm{VZ} = \sin \mathrm{ZR}\cos \mathrm{ZRV} = \sin r\,\cos\Theta_2.$$

Par une simple substitution de lettres et en faisant $\varepsilon = 0$, on aura les cosinus qui se rapportent aux vibrations incidente et réfléchie, comme l'indique le tableau suivant.

VIBRATIONS.	X	Y	Z
T_1 incidente.	$\cos i\cos\Theta_1$	$\sin\Theta_1$	$\sin i\cos\Theta_1$
T_2 réfractée..	$\sin\varepsilon\sin r + \cos\varepsilon\cos r\cos\Theta_2$	$\cos\varepsilon\sin\Theta_2$	$\sin r\cos\Theta_2$
T_3 réfléchie..	$\cos i\cos\Theta_3$	$\sin\Theta_3$	$-\sin i\cos\Theta_3$

1° *Continuité des forces élastiques parallèlement à la surface de séparation.*

34. La force élastique incidente est proportionnelle à T_1.

» réfléchie » T_3.

» réfractée » $\dfrac{T_2}{\cos\varepsilon}$.

Il suffit d'écrire que la somme des projections de ces

formes sur l'axe des X et l'axe des Y est nulle. On a

$$T_1 \cos i \cos\Theta_1 - T_3 \cos i \cos\Theta_3 = \frac{T_2}{\cos\varepsilon}(\sin\varepsilon \sin r + \cos\varepsilon \cos r \cos\Theta_2),$$

$$T_1 \sin\Theta_1 + T_3 \sin\Theta_3 = \frac{T_2}{\cos\varepsilon} \cos\varepsilon \sin\Theta_2.$$

2° *Continuité ou équivalence des quantités de mouvement des vibrations efficaces normalement à la surface de séparation.*

La quantité de mouvement de la vibration incidente est proportionnelle à $T_1 D$.

La quantité de mouvement de la vibration réfléchie est proportionnelle à $T_3 D$.

La quantité de mouvement de la vibration réfractée est proportionnelle à $T_2 d$.

Écrivant que la somme des projections de ces quantités de mouvement sur l'axe des z est nulle, il vient

$$T_1 \sin i \cos\Theta_1 - T_3 \sin i \cos\Theta_3 = T_2 \sin r \cos\Theta_2 \frac{d}{D}.$$

3° *Équation des forces vives.*

Elle ne présente aucune difficulté. On a vu précédemment que les volumes des prismes d'éther de Fresnel sont proportionnels aux ordonnées abaissées des points de contact des ondes sur la surface de séparation des milieux; ces ordonnées sont respectivement :

$$\text{ondes incidente et réfléchie} = \sin i \cos i,$$

$$\text{onde réfractée} = \sin r \cos r + \sin r \tang\varepsilon \cos\Theta_2 \sin r,$$

d'où

$$(T_1^2 - T_3^2) \sin i \cos i = T_2^2 \sin r \cos r \frac{d}{D}(1 + \tang r \tang\varepsilon \cos\Theta_2).$$

Substituant à $\frac{d}{D}$ sa valeur $\frac{\sin^2 i}{\sin^2 r}$, il vient

$$(T_1^2 - T_3^2) \sin r \cos i = \sin i \cos r T_2^2 (1 + \tang r \tang\varepsilon \cos\Theta_2).$$

On peut, comme plus haut, remplacer l'équation des forces vives, qui est du second degré par rapport aux amplitudes, par une équation linéaire, combinaison des précédentes ; on arrive ainsi au système

$$(T_1 \sin\Theta_1 - T_3 \sin\Theta_3) \sin r \cos i = T_2 \sin\Theta_2 \cos r \sin i,$$
$$(T_1 \cos\Theta_1 + T_3 \cos\Theta_3) \sin r = T_2 \cos\Theta_2 \sin i,$$
$$T_1 \sin\Theta_1 + T_3 \sin\Theta_3 = T_2 \sin\Theta_2,$$
$$(T_1 \cos\Theta_1 - T_3 \cos\Theta_3) \cos i = T_2 \cos r (\operatorname{tang} \varepsilon \operatorname{tang} r + \cos\Theta_2).$$

On formerait immédiatement le second système uniradial en accentuant les lettres r, ε, Θ_1, Θ_2, Θ_3, T_1, T_2, T_3.

Ces calculs seront développés dans la seconde Partie de ce Mémoire.

35. Si l'on compare ce système d'équations avec le système correspondant de la théorie de Mac Cullagh, on peut aisément se convaincre qu'il n'en diffère que par un changement de notations, comme dans le cas des milieux isotropes. En effet, substituant dans les équations précédentes.

$$T_1 = \tau_1, \qquad \Theta_1 = \theta_1 + \frac{\pi}{2},$$
$$T_2 = k\tau_2, \qquad \Theta_2 = \theta_2 + \frac{\pi}{2},$$
$$T_3 = -\tau_3, \qquad \Theta_3 = \theta_3 + \frac{\pi}{2},$$

il vient

$$(\tau_1 \cos\theta_1 - \tau_2 \cos\theta_2) \sin r \cos i = k\tau_2 \cos\theta_2 \cos r \sin i,$$
$$(\tau_1 \sin\theta_1 + \tau_3 \sin\theta_3) \sin r = k\tau_2 \sin\theta_2 \sin r,$$
$$\tau_1 \cos\theta_1 + \tau_3 \cos\theta_3 = k\tau_2 \cos\theta^2,$$
$$(\tau_1 \sin\theta_1 - \tau_3 \sin\theta_3) = k\tau_2 \cos r (\operatorname{tang} \varepsilon \operatorname{tang} r + \sin\theta_2) = 0.$$

Comparant ces équations avec le système précité, on trouve quatre fois comme conditions d'identité

$$k = \frac{\sin r}{\sin i} = \sqrt{\frac{d}{D}}.$$

36. Des calculs précédents il résulte que les deux théories qui conduisaient aux mêmes résultats dans le cas des milieux isotropes offrent le même genre d'identité définitive dans le cas le plus général des milieux cristallisés.

On doit donc rendre aux idées de Fresnel toute la confiance qu'elles avaient inspirée aux physiciens à l'époque où elles parurent : si des hypothèses contradictoires ont semblé jeter quelque doute sur leur fécondité en arrivant les premières à expliquer des phénomènes plus compliqués, elles perdent maintenant leur principal mérite puisque les idées primitives possèdent la même puissance.

Les principes de Fresnel ont d'ailleurs le privilége incontestable d'être tout à fait d'accord avec nos idées physiques sur l'explication de la polarisation totale, sur la constitution cristallographique des milieux uniaxes, sur l'aberration; enfin, ils ont reçu une confirmation délicate par la belle expérience de M. Fizeau citée précédemment.

Il faut donc conclure que la densité de l'éther est différente dans les divers milieux, et que les vibrations d'un rayon polarisé rectilignement sont normales au plan de polarisation.

Aussi l'on serait tenté de dire que, depuis l'illustre Fresnel, la solution des questions fondamentales de l'optique a plutôt reculé qu'avancé, si la science ne gagnait pas toujours à la discussion consciencieuse d'hypothèses même peu admissibles.

DEUXIÈME PARTIE.

DÉVELOPPEMENTS GÉOMÉTRIQUES DES THÉORIES DE LA RÉFLEXION CRISTALLINE.

37. Les équations fondamentales établies dans la première Partie de ce Mémoire permettent de résoudre tous les problèmes relatifs à la réflexion cristalline. Comme on a

démontré l'identité, dans leur résultat définitif, de la théorie de Mac Cullagh et de celle de Fresnel, et que la probabilité physique est en faveur de cette dernière, il semble qu'on doive abandonner la première et effectuer les calculs ou les raisonnements en suivant les principes de la seconde.

Mais si l'une des théories a pour elle une grande valeur de principes, l'autre possède une simplicité géométrique qui ne prouve rien en faveur de ses hypothèses, mais qui, dans une foule de cas, facilite singulièrement les raisonnements et les calculs.

Il ne faut donc pas dédaigner de se familiariser à la fois avec les deux théories : l'une représente la certitude dans les principes fondamentaux, l'autre sert à exécuter les calculs; il suffit de *traduire* les notations pour passer de l'une à l'autre; l'usage simultané de ces deux théories rappelle l'emploi des logarithmes, qui simplifie les opérations arithmétiques sans contraindre pour cela à modifier le système de numération.

On évitera d'ailleurs toute confusion dans l'emploi simultané des deux théories, en adoptant des majuscules pour les calculs de la théorie de Fresnel, et des minuscules pour les calculs de l'autre; on conservera le nom de *vibrations* dans le premier cas, et on adoptera l'expression de *transversales*, employée par Mac Cullagh, dans le second. Les formules de transformation seront :

$$t_1 = T_1, \qquad \theta_1 = \frac{\pi}{2} + \Theta_1,$$

$$t_2 = T_2, \qquad \theta_2 = \frac{\pi}{2} + \Theta_2,$$

$$t_3 = -T_3, \qquad \theta_3 = \frac{\pi}{2} + \Theta_3.$$

38. Dans les calculs exposés plus haut, les seules inconnues qui s'y trouvent sont des amplitudes et des azimuts, c'est-à-dire des intensités et des déviations de plans de polarisation; de là deux groupes de vérifications à pré-

senter à l'expérience et deux groupes de théorèmes à dégager de ces formules. Mais ce qui simplifie singulièrement l'étude de la réflexion cristalline, c'est qu'en réalité ces deux groupes de vérifications sont identiques; l'un se déduit immédiatement de l'autre, comme l'a remarqué depuis longtemps M. Neumann. En effet, le principe des forces vives peut être posé *à priori*, comme à peu près incontestable (dans le cas des milieux tout à fait transparents). Donc, en considérant d'abord les milieux isotropes, si l'on désigne par R^2 et R'^2 les forces vives du rayon réfléchi et du rayon réfracté, on a, en prenant pour unité l'intensité du rayon incident dans le cas du plan de polarisation parallèle au plan d'incidence,

$$1 = R^2 + R'^2,$$

et dans le cas où ce plan est perpendiculaire au plan d'incidence, R_1^2 et $R_1'^2$ étant les intensités de ces deux rayons,

$$1 = R_1^2 + R_1'^2.$$

En admettant comme vérifiées expérimentalement les lois de la rotation du plan de polarisation, on a

$$\frac{R_1}{R} = -\frac{\cos i + r}{\cos(i - r)}, \qquad \frac{R_1'}{R_1} = \frac{1}{\cos(i - r)}.$$

Ces rapports expriment ceux des tangentes des angles du plan de polarisation avec le plan d'incidence.

De ces quatre équations il est facile de déduire R^2 et R'^2, R_1^2 et $R_1'^2$, et l'on retrouve ainsi les valeurs de la théorie de Fresnel.

Donc la loi des intensités résulte du principe des forces vives et de la loi de la direction du plan de polarisation.

Cette démonstration s'étend immédiatement au cas uniradial des milieux cristallisés; la seule vérification d'intensité consiste à mesurer les azimuts de polarisation uniradiaux; mais ce n'est pas, à proprement parler, une mesure d'intensité, puisqu'on n'a qu'à constater l'extinction d'un rayon réfracté.

39. Ainsi donc, c'est sur l'étude des déviations du plan de polarisation que va désormais porter l'attention.

Mais avant d'entrer dans cette étude, il est utile de signaler et de combler une lacune dans les définitions relatives au rayon polarisé. Le rayon de lumière polarisée présente dans ses propriétés optiques deux plans de symétrie rectangulaires : or, l'un de ces plans, le *plan de polarisation*, porte seul un nom et, malheureusement, ce n'est pas celui qui donne aux énoncés leur plus grande simplicité. Pour abréger le discours et rétablir la symétrie, j'ai essayé de donner un nom à l'autre; mais ce n'était pas chose facile, car le nom de *plan de polarisation* est déjà assez long et dissonant pour ne souffrir l'adjonction d'aucun suffixe; d'un autre côté, il est bon que la dénomination rappelle sa rectangularité et possède une consonnance analogue. Faute d'avoir trouvé mieux, je me suis arrêté au nom de *plan de normalisation* qui, en fait, ne me paraît ni plus ni moins barbare que son frère aîné. Le mot *plan de normalisation* remplacera donc, dans ce qui va suivre, la périphrase suivante : *plan passant par un rayon et normal à son plan de polarisation.*

THÉORÈMES RELATIFS AUX MILIEUX ISOTROPES.

Loi de Fresnel sur la rotation des plans de polarisation par réflexion et réfraction.

40. La transversalité des vibrations exige qu'à chaque changement de direction d'un rayon son plan de polarisation varie; un rayon polarisé qui se réfléchit et se réfracte donne naissance à des rayons polarisés réfléchi et réfracté dont l'orientation vibratoire a été calculée par les théories précédentes. Dans le calcul de Fresnel, on a vu, n° 7, que si l'on désigne par ω, α, β les angles des vibrations incidente réfléchie et réfractée avec le plan d'incidence, on a

$$\operatorname{tang}\omega = \frac{a_1}{a}\operatorname{tang}\alpha = \frac{b_1}{b}\operatorname{tang}\beta.$$

Substituant les valeurs calculées de a, a_1, b, b_1,

$$\operatorname{tang}\omega = -\frac{\cos(i+r)}{\cos(i-r)}\operatorname{tang}\alpha = \frac{\operatorname{tang}\beta}{\cos(i-r)},$$

ou bien

$$\operatorname{tang}\omega\cos(i-r) = -\operatorname{tang}\alpha\cos(i+r) = \operatorname{tang}\beta,$$

ou encore, en appelant ω', α', β' les angles des plans de polarisation correspondant avec le plan d'incidence,

$$\frac{\operatorname{tang}\omega'}{\cos(i-r)} = -\frac{\operatorname{tang}\alpha'}{\cos(i+r)} = \frac{\operatorname{tang}\beta'}{1}.$$

C'est la loi de Fresnel, qu'on peut énoncer ainsi :

Les tangentes trigonométriques des angles que font les plans de polarisation des trois rayons avec le plan d'incidence sont respectivement proportionnelles aux cosinus que fait chacun des rayons avec le rayon réfracté.

41. *Remarque.* — Cette loi est plus générale qu'elle ne le paraît au premier abord; elle comprend aussi la loi de M. Stokes sur la *diffraction* de la lumière polarisée. La diffraction produit aussi une *brisure* dans le rayon incident, il n'est donc pas étonnant que le rayon diffracté suive la même loi. M. Stokes a démontré que, sous l'incidence normale, les *tangentes trigonométriques des angles que font le plan de vibration du rayon incident et du rayon diffracté avec le plan de diffraction sont respectivement proportionnelles aux cosinus que fait chacun des rayons avec le rayon diffracté.*

Cette expérience de la diffraction de lumière polarisée avait été proposée pour trancher l'ambiguïté relative à la direction de la vibration; mais il est facile de montrer que l'analyse sur laquelle cette loi se fonde est tout aussi discutable que les hypothèses qui ont présidé à l'étude de la réflexion et de la réfraction, et que la formule de Stokes,

$$\operatorname{tang}\delta = \frac{\operatorname{tang}\omega}{\cos\theta},$$

doit être généralisée et devenir

$$\operatorname{tang}\delta = \frac{\cos(\theta - \zeta)}{\cos\zeta}\operatorname{tang}\omega,$$

dans laquelle ζ est un angle indéterminé *à priori* qui peut, dans deux cas limites, prendre les valeurs $\zeta = \theta$, ce qui redonne la formule du géomètre anglais, et $\zeta = 0$, dont l'interprétation correspond à l'autre hypothèse sur la direction de la vibration dans le rayon polarisé.

La diffraction ne paraît donc pas, jusqu'à présent, apporter sur les questions fondamentales de l'optique plus de certitude que les phénomènes de réflexion et de réfraction.

THÉORÈME DE MAC CULLAGH.

42. *Les transversales des rayons incident, réfléchi et réfracté sont dans un même plan qui contient aussi le rayon réfracté.*

On démontrerait aisément ce théorème à l'aide des équations précédemment exposées, mais je préfère déduire la démonstration de la loi de Fresnel en transformant son énoncé de manière à le rendre indépendant de toute théorie. Il est évident, en effet, que la transversale de Mac Cullagh est la normale du plan de normalisation du rayon correspondant; d'où l'on conclut cet autre énoncé : *Les plans de normalisation des rayons incident, réfléchi et réfracté se coupent suivant une même droite perpendiculaire au rayon réfracté.*

On démontre aisément l'identité géométrique de cet énoncé avec celui de la loi de Fresnel sur la rotation des plans de polarisation des rayons réfléchi et réfracté.

La représentation sphérique des droites et des plans (*fig.* 9, *Pl. II*) est d'un grand secours dans la démonstration de ce théorème.

Soient :

C le point d'incidence, centre de la sphère auxiliaire ;

Cz la normale à la surface réfléchissante PP$'$;

ICF le plan d'incidence;

IC, FC, RC les rayons incident, réfléchi et réfracté;

$MIz = \omega$; $MFz = \alpha$; $MRz = \beta$;

CMQ la projection de la trace du plan normal au rayon réfracté RC.

Dans les triangles sphériques MIQ, MFQ, MRQ rectangles ayant leur angle droit Q et un côté MQ commun, on a

$$\begin{aligned}\operatorname{tang} MQ &= \sin IQ \operatorname{tang}\omega = \sin FQ \operatorname{tang}\alpha = \sin RQ \operatorname{tang}\beta \\ &= \sin\left(\frac{\pi}{2} + i - r\right)\operatorname{tang}\omega = \sin\left[\frac{\pi}{2} - (i + r)\right]\operatorname{tang}\alpha \\ &= \sin\frac{\pi}{2}\operatorname{tang}\beta\end{aligned}$$

ou bien

$$\cos(i - r)\operatorname{tang}\omega = \cos(i + r)\operatorname{tang}\alpha = \operatorname{tang}\beta,$$

expression qui devient identique à la formule de Fresnel (si l'on a égard au sens dans lequel est compté l'angle α dans la *fig.* 9, *Pl. II*), quand on y substitue $\omega' = \omega + \frac{\pi}{2}, \cdots$

Donc cette expression définit bien la loi des plans de normalisation.

43. Le théorème précédent va fournir un premier exemple de l'utilité de la théorie modifiée de Mac Cullagh et Neumann; sans recourir aux formules, elle conduit immédiatement à la propriété que possèdent ces trois plans de se couper suivant une même droite. En effet, avec ces idées de continuité géométrique complète, le polygone des *transversales* doit être fermé; ce polygone se réduit, dans le cas des milieux isotropes, à un triangle qui est nécessairement plan; par suite, les trois plans dont ces transversales sont les normales passent par une même droite si ces trois plans passent par un même point : il est facile de voir que ces trois plans sont précisement les plans de normalisation.

Ces considérations, purement géométriques, ne sont

pas suffisantes pour aller plus avant, car on n'achève la question qu'en faisant appel au théorème des forces vives, lequel n'est pas aussi facile à traduire géométriquement; mais elles ont l'avantage d'attirer l'attention sur cette droite commune aux plans de normalisation et de présenter son mouvement comme l'élément caractéristique de leur déplacement simultané. Cet élément est d'une importance capitale en réflexion cristalline.

44. Cette normale au plan du triangle de Mac Cullagh, qui représente la droite commune aux trois plans de normalisation, jouit donc de la propriété d'être à la fois perpendiculaire :

1° Au rayon réfracté; 2°, 3° et 4° aux transversales incidente, réfléchie et réfractée.

De là on conclut qu'*on peut cheminer du rayon incident au rayon réfléchi en passant par le rayon réfracté et les trois transversales, en marchant seulement par angles droits;* il suffit, en effet, de suivre l'ordre suivant (*fig.* 10, *Pl. II*) : 1° rayon incident; 2° transversale incidente; 3° normale au triangle des transversales (laquelle peut être considérée comme une vibration réfractée auxiliaire, puisqu'elle est également perpendiculaire au rayon réfracté); 4° la transversale réfractée; 5° le rayon réfracté; 6° retour à la normale; 7° transversale réfléchie; 8° le rayon réfléchi.

On en déduirait encore, en admettant un instant que la transversale réfractée soit cette vibration auxiliaire qui lui est normale, l'énoncé suivant :

En passant du rayon incident aux rayons réfracté et réfléchi, les transversales tournent d'un angle droit à chaque changement de rayon.

Ou, si l'on veut, en supposant que le mouvement lumineux passe du milieu extérieur au milieu réfringent pour donner naissance au rayon réfracté, puis retourne au milieu extérieur en formant le rayon réfléchi :

La transversale tourne d'un angle droit à chaque changement de milieu.

Cette hypothèse, qui n'est justifiée, il est vrai, par aucune des théories précédentes, conduit évidemment à des conclusions exactes et peut être adoptée pour simplifier les calculs dans tous les cas où la réfraction a lieu *deux fois* dans le même milieu, par exemple dans le calcul de rotation des plans de polarisation des lames parallèles, des piles de glace et même des lames prismatiques.

Dans ce cas, ces deux énoncés sont encore exacts en substituant aux transversales les plans de polarisation ou de normalisation.

45. On a vu plus haut quelle liaison intime unit les intensités et les azimuts de polarisation : les propositions suivantes en offrent un nouvel exemple.

Si à partir du point d'incidence on porte en grandeur et en direction l'amplitude réfléchie ou réfractée, c'est-à-dire la racine carrée de l'intensité de ces rayons, l'intensité incidente étant constante, les lieux des extrémités de ces droites sont des ellipses situées dans leurs plans d'onde respectifs et dont les axes coïncident, l'un avec la trace du plan d'incidence, l'autre avec une normale à ce plan.

Les formules déjà données,

$$A^2 = \frac{1}{\left(\frac{\cos^2\alpha}{a^2}\right) + \left(\frac{\sin^2\alpha}{a_1^2}\right)}, \qquad B^2 = \frac{1}{\left(\frac{\cos^2\beta}{b^2}\right) + \left(\frac{\sin^2\beta}{b_1^2}\right)},$$

démontrent immédiatement le théorème.

La vitesse angulaire de rotation du plan de polarisation des rayons réfléchi et réfracté est dans chaque position de ce plan inversement proportionnelle à l'intensité correspondante de ces rayons, l'intensité du rayon incident restant constante et la vitesse angulaire de rotation de son plan de polarisation étant uniforme.

On sait qu'on a pour définir les amplitudes réfléchie et réfractée des expressions de la forme

$$\begin{cases} a_1 \cos\omega = A\cos\alpha, \\ a \sin\omega = A\sin\alpha, \end{cases}$$

d'où

$$\frac{a}{a_1}\operatorname{tang}\omega = \operatorname{tang}\alpha;$$

différentiant par rapport au temps t,

$$\frac{a}{a_1}\frac{d\omega}{dt}\frac{1}{\cos^2\omega} = \frac{d\alpha}{dt}\cdot\frac{1}{\cos^2\alpha};$$

substituant à $\frac{\cos^2\alpha}{\cos^2\omega}$ sa valeur $\frac{a_1^2}{A^2}$, il vient la relation cherchée

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{aa_1}{A^2}\cdot\frac{d\omega}{dt}.$$

On voit de plus que le paramètre aa_1 représente la moyenne géométrique des intensités extrêmes.

Sous la forme $A^2\frac{d\alpha}{dt} = a_1 a\cdot\frac{d\omega}{dt}$, l'expression montre que la *vitesse aréolaire du rayon vecteur de l'ellipse est constante.*

Ainsi le mouvement du plan de polarisation est d'autant plus lent que la lumière correspondante du rayon est plus intense, et inversement; par suite, que les maxima et minima de la vitesse angulaire du plan correspondent aux minima et maxima de l'intensité des rayons (1).

THÉORÈMES RELATIFS AUX MILIEUX CRISTALLISÉS.

46. Les théorèmes précédents peuvent s'étendre aux milieux cristallisés; mais la généralisation ne s'aperçoit pas immédiatement, elle exige quelques calculs préliminaires.

(1) Je suis porté à croire que cette propriété générale de la lumière pourrait être démontrée indépendamment de toute hypothèse particulière sur la forme du mouvement dans la lumière polarisée.

Dans toutes les propositions relatives aux mouvements des plans de polarisation, les rayons réfractés n'entreront plus, puisque leur polarisation est fixe, mais leur intensité y figurera explicitement ou implicitement.

LEMME. — *Les plans de polarisation du rayon incident et réfléchi ou leurs plans de normalisation forment deux faisceaux homographiques.*

Il suffit de prouver, en effet, que leurs angles avec le plan d'incidence sont liés par une relation de la forme

$$P\tan\omega.\tan\alpha + Q\tan\omega + R\tan\alpha + S = 0.$$

On pourrait aisément déduire cette proposition de la forme même des équations fondamentales; mais comme le calcul direct donnera des résultats utiles, on va développer ce calcul.

47. Le système d'équations fondamentales de Mac Cullagh donne par un calcul très-simple :

$$\tau_1 \sin\theta_1 = \frac{\tau_2}{\sin 2i}[\sin(i+r)\cos(i-r)\sin\theta_2 + \sin^2 r\tan\varepsilon],$$

$$\tau_3 \sin\theta_3 = \frac{\tau_2}{\sin 2i}[\sin(i-r)\cos(i+r)\sin\theta_2 - \sin^2 r\tan\varepsilon],$$

$$\tau_1 \cos\theta_1 = \frac{\tau_2}{\sin 2i}\sin(i+r)\cos\theta_2,$$

$$\tau_3 \cos\theta_3 = \frac{\tau_2}{\sin 2i}\sin(i-r)\cos\theta_2,$$

d'où l'on déduit

$$\tan\theta_1 = \cos(i-r)\tan\theta_2 + \frac{\sin^2 r\tan\varepsilon}{\sin(i+r)},$$

$$\tan\theta_3 = -\cos(i+r)\tan\theta_2 + \frac{\sin^2 r\tan\varepsilon}{\sin(i+r)}.$$

Ces formules déterminent la position des vibrations incidente et réfléchie uniradiales; le second système correspondant à l'autre rayon réfracté s'écrirait immédiatement en accentuant toutes les lettres à l'exception de i.

Si l'on désigne maintenant par P_1 et P_3 les amplitudes totales des vibrations incidente et réfractée, on écrira que P_1 est la résultante de τ_1 et τ'_1 et P_3 de τ_3 et τ'_3 :

$$\frac{P_1}{\sin\tau_1\tau'_1} = \frac{\tau_1}{\sin\tau'_1 P_1} = \frac{\tau'_1}{\sin P_1\tau_1},$$

et l'équation analogue pour P_3, ou, en désignant par Ω et A les angles de P_1 et P_3 avec le plan d'incidence,

$$\frac{P_1}{\sin(\theta'_1 - \theta_1)} = \frac{\tau}{\sin(\theta'_1 - \Omega)} = \frac{\tau'_1}{\sin(\Omega - \theta_1)},$$

d'où

$$\begin{cases} \tau_1 = P_1 \dfrac{\sin(\theta'_1 - \Omega)}{\sin(\theta'_1 - \theta_1)}, \\ \tau'_1 = P_1 \dfrac{\sin(\Omega - \theta_1)}{\sin(\theta'_1 - \theta_1)}, \end{cases} \qquad \begin{cases} \tau_3 = P_3 \dfrac{\sin(\theta'_3 - A)}{\sin(\theta'_3 - \theta_3)}, \\ \tau'_3 = P_3 \dfrac{\sin(A - \theta_3)}{\sin(\theta'_3 - \theta_3)}. \end{cases}$$

Divisant membre à membre pour éliminer P_1 et P_3, et substituant les valeurs déjà calculées de $\frac{\tau_1}{\tau'_1}\frac{\cos\theta_1}{\cos\theta'_1}$ et $\frac{\tau_3}{\tau'_3}\frac{\cos\theta_3}{\cos\theta'_3}$, il vient

$$\frac{\sin(i+r')}{\sin(i+r)}\,\frac{\operatorname{tang}\theta'_1 - \operatorname{tang}\Omega}{\operatorname{tang}\Omega - \operatorname{tang}\theta_1} = \frac{\sin(i-r')}{\sin(i-r)}\,\frac{\operatorname{tang}\theta'_3 - \operatorname{tang}A}{\operatorname{tang}A - \operatorname{tang}\theta_3},$$

expression qui se réduit aisément à la condition d'homographie annoncée.

48. Cette équation, qui donne la généralisation de la loi de Fresnel, définit complétement la loi de rotation des plans de polarisation incident et réfléchi, et permet de calculer toutes les particularités relatives à ces phénomènes.

La loi d'homographie permet de se représenter aisément les positions simultanées de ces plans, car on en déduit :

La droite commune aux plans de polarisation ou aux plans de normalisation des rayons incident et réfléchi, dans leurs positions correspondantes, décrit un cône du second degré.

L'équation précédente détermine complétement ces deux

cônes; on voit bien immédiatement que les rayons incident et réfléchi eux-mêmes, axes des faisceaux, sont sur les deux surfaces; mais les trois autres conditions déterminantes auraient été bien difficiles à dégager des formules sans le secours de la théorie de Mac Cullagh, comme on va le voir.

Il suffit d'ailleurs de déterminer l'un des deux cônes; l'autre s'en déduira aisément, puisque les *plans vecteurs* de l'un sont respectivement normaux aux *plans vecteurs* de l'autre. Or l'énoncé le plus simple s'applique, ainsi qu'on l'a dit plus haut, aux cônes des plans de normalisation: c'est celui qu'on va étudier.

49. *Dans les milieux cristallisés quelconques, la droite commune aux plans de normalisation des rayons incident et réfléchi décrit un cône de second degré.*

Ce cône passe par les deux rayons et par les positions de la normale au polygone des transversales de Mac Cullagh dans les trois cas où ce polygone devient plan.

Raisonnant dans les idées de Mac Cullagh, on voit que, comme un rayon incident donne naissance à deux rayons réfractés et à un rayon réfléchi, le polygone des *transversales* est un quadrilatère, lequel, en général, sera gauche. Mais, suivant les propriétés bien connues de la surface de l'onde, les transversales réfractées ne sont point mobiles comme celle des milieux isotropes quand varie la polarisation incidente; leur direction reste fixe, mais leur amplitude est variable, de sorte que le quadrilatère possède deux côtés fixes en direction.

Dès lors il est facile de comprendre qu'il y aura trois cas où le polygone sera plan :

1°-2° Les cas où l'une des transversales réfractées s'éteindra, car alors le polygone se réduit à un triangle; 3° les cas où la transversale incidente sera située dans le plan des transversales réfractées.

Dans ce quadrilatère les deux côtés variables en direction sont les transversales des rayons incident et réfléchi; les plans dont ces côtés sont les normales sont les plans de normalisation de ce rayon; la normale au plan des deux transversales est la droite d'intersection qui décrit le cône précité. On voit que cette normale, qui, d'après le calcul précédent, décrit un cône du second degré, peut coïncider successivement avec les trois positions de la normale au polygone des transversales où ce polygone devient plan.

Cette démonstration est une preuve de l'utilité que conservent les idées de Mac Cullagh et Neumann dans les questions de la réflexion cristalline; il est à peine utile de faire remarquer encore une fois que cette simplicité géométrique ne présume rien sur la valeur de leurs principes physiques, et que cette théorie ne sert ici que comme une méthode de transformation analogue à celles dont on se sert dans la géométrie moderne.

50. La connaissance des cinq droites permettrait de retrouver, par un simple calcul de géométrie analytique, l'équation d'homographie déduite des équations fondamentales. Trois de ces droites sont connues, à savoir: les rayons incident et réfléchi, et la normale aux transversales réfractées; les deux autres, moins simples, ont été déterminées par Mac Cullagh: ce sont les normales aux deux *plans uniradiaux*.

Il est inutile d'insister sur ce calcul, mais le *plan uniradial* mérite d'arrêter l'attention.

On a vu que dans le cas des milieux isotropes le plan des transversales contenait aussi le rayon réfracté; on a vu que les cas particuliers uniradiaux des milieux biréfringents avaient beaucoup d'analogie avec le cas général des milieux isotropes; ils ne s'en distinguent, dans les équations fondamentales, que par un seul coefficient dans l'équation des forces vives, à savoir, l'ordonnée du point de contact avec la surface d'onde de l'onde plane réfractée, ordonnée qui

En effet, on peut écrire

$$\tang\varphi = \tang\varepsilon \cdot \frac{(\sin^2 i + \cos^2 i)\sin^2 r}{\sin^2 i - \sin^2 r(\sin^2 i + \cos^2 i)},$$

$$= \frac{\tang^2 r(1 + \tang^2 i)}{\tang^2 i - \tang^2 r}\tang\varepsilon,$$

expression qui se réduit aisément à la forme

$$\tang\varphi.\tang^2 i + M\tang\varphi + N\tang^2 i + P = 0.$$

On reconnaît que $N = P$, mais ce qui va suivre s'applique même au cas général où les trois coefficients seraient distincts.

53. Qu'on imagine un cône du second degré assujetti à passer par quatre droites fixes et coupant un plan fixe mené par l'une de ces droites; à *chaque* position du cône, à qui il reste une condition de variabilité, ne correspondra qu'*une* position de la droite d'intersection avec le plan, et réciproquement. Donc, si l'on désigne par ψ l'angle de cette droite avec la génératrice fixe contenue dans ce même plan, on aura entre $\tang\psi$ et le paramètre λ, caractéristique de la position du cône, une relation d'homographie, c'est-à-dire une relation de forme

$$A\tang\psi.\lambda + B\tang\psi + C\lambda + D = 0.$$

Or, comme paramètre caractéristique du cône, on peut prendre un élément géométrique quelconque lié par la condition de n'avoir qu'*une* valeur pour *chaque* position du cône, et réciproquement. On va choisir un élément qu'on puisse identifier avec l'*incidence*.

On sait que quand une conique passe par quatre points, le diamètre conjugué d'une direction quelconque passe par un point fixe. Si l'on mène par ce point fixe une parallèle à la direction donnée, la conique variable coupera cette corde en deux points symétriquement placés par rapport à point; on pourra prendre pour paramètre caractéristique ré de la demi-longueur de la corde.

Cette propriété n'a pas besoin de démonstration nouvelle pour s'appliquer au cône dans l'espace; il suffit de prendre un point quelconque pour sommet et la conique précédente pour base; ainsi le paramètre caractéristique sera le même.

54. Maintenant l'identification est facile.

Le sommet du cône sera pris sur la perpendiculaire élevée sur le plan de la conique au milieu de la corde considérée (*fig.* 12, *Pl. II*); la demi-longueur de corde sera proportionnelle à $\pm \operatorname{tang} i$, en appelant $\pm i$ l'angle que font les génératrices GG′ menées aux extrémités de la corde avec la ligne qui joint le sommet à son milieu. On aura donc pour la valeur de l'angle ψ qui fait la trace du cône sur le plan précité

$$A \operatorname{tang}\psi \operatorname{tang}^2 i + B \operatorname{tang}\psi + C \operatorname{tang}^2 i + D = 0.$$

Ce plan passait par une génératrice fixe du cône; qu'on mène un autre plan par la même génératrice, et l'on aura pour l'intersection avec ce second plan

$$A' \operatorname{tang}\psi' \operatorname{tang}^2 i + B' \operatorname{tang}\psi' + C' \operatorname{tang}^2 i + D' = 0.$$

Ces relations ne changeraient pas de forme si, au lieu de compter l'origine des angles ψ, ψ' à partir de la génératrice fixe, on la comptait par rapport à toute autre droite menée dans leurs plans respectifs.

Si on identifie maintenant la normale au point d'incidence, les rayons incident et réfléchi avec les trois droites qui font entre elles les angles $\pm i$, la génératrice fixe par laquelle on a mené deux plans avec la normale au plan des transversales, enfin les deux plans eux-mêmes, avec les plans que décrivent les normales aux deux cas uniradiaux, on conclura, de l'identité des relations homographiques, que le cône de normalisation doit passer par trois autres droites fixes.

Les six coefficients des deux relations d'homographie permettent de calculer les six coefficients nécessaires à la détermination de ces trois droites.

55. Ce théorème va conduire à des conséquences très-importantes en s'appuyant sur la remarque qui suit :

Dans le cas de polarisation complète du rayon réfléchi, le cône de normalisation se réduit à un système de deux plans passant respectivement, l'un par le rayon incident, l'autre par le rayon réfléchi.

Cette proposition est évidente, car c'est le seul cas possible où le plan de polarisation du rayon réfléchi conserve une direction fixe quand l'azimut de polarisation incidente varie d'une manière quelconque; c'est, en effet, là la condition nécessaire pour que la lumière naturelle, qu'on peut considérer comme polarisée dans tous les azimuts, se réfléchisse polarisée dans un plan unique.

Ceci admis, on déduit des propositions précédentes :

Dans la série des incidences qui correspondent au même système de rayons réfractés, il y a, en général, trois valeurs donnant lieu aux phénomènes de polarisation complète.

En effet, quand une conique (*fig.* 13, *Pl. II*), passant par quatre points, se déforme d'une manière continue, on sait qu'elle se réduit trois fois à un système de deux droites; ces trois systèmes distincts constituent les six droites qui joignent deux à deux les quatre points fixes.

La généralisation pour le cône est immédiate.

56. Un exemple fera ressortir l'importance de ce théorème.

Étant donnée une surface cristallisée dans le cas le plus général, un azimut de réflexion quelconque, si l'on choisit une incidence qui soit, dans l'air, un peu plus grande que l'incidence de polarisation complète et qu'on augmente progressivement l'indice de réfraction du milieu extérieur en prenant d'autres gaz, des vapeurs, puis des liquides de
is en plus réfringents, on rencontre successivement trois
dences de polarisation complète en ayant soin de faire

varier l'incidence en même temps que l'indice du milieu suivant la loi $\frac{\sin i}{n} = \text{const.}$, de manière à conserver les mêmes rayons réfractés.

57. La démonstration précédente permet d'arriver assez simplement à l'existence des quatre génératrices fixes; mais, fondée sur la forme seulement des relations, elle ne les définit pas par une construction géométrique. Les théorèmes suivants conduisent à ce résultat; ils font, en outre, connaître d'autres propriétés dignes de remarque relatives à l'*axe uniradial*.

On a vu que dans chacun des systèmes uniradiaux l'axe uniradial ou normal aux plans des trois transversales était variable avec l'incidence, d'après la formule de Mac Cullagh

$$\cot a = \operatorname{tang} \varepsilon \frac{\sin^2 r}{\sin^2 i - \sin^2 r}.$$

Une construction géométrique assez simple permet de l'obtenir : pour cela, il suffit de mener par le rayon réfléchi, ou le rayon incident, un plan tangent à un certain cône auxiliaire qu'on va définir. Ce plan coupe le plan où se meut cet axe (plan mené par la normale d'onde et le rayon) suivant la position correspondant au rayon incident ou réfléchi.

58. *Les plans menés par un axe uniradial et les rayons incident et réfléchi enveloppent un même cône du second degré quand varient à la fois l'incidence et le milieu extérieur de manière à conserver les mêmes rayons réfractés.*

La démonstration en est très-simple : il suffit de considérer la trace de ces plans et de ces droites sur un plan parallèle au plan d'onde réfractée; on trouve pour enveloppe une conique qui définit les conditions suivantes :

Le cône est tangent au plan d'incidence suivant une droite symétrique de la normale d'onde par rapport à la normale à la surface réfléchissante.

Il possède deux génératrices dans le plan mené par la normale d'onde et le rayon : leurs plans tangents correspondent à $i = 0$ et $i = 90$ degrés.

On obtient un cône tout semblable pour le second système uniradial. Ces cônes, une fois tracés, permettent de déterminer les deux axes uniradiaux correspondants à une incidence donnée à l'aide de plans tangents menés par le rayon incident aux deux cônes auxiliaires : le cône de normalisation peut donc être construit géométriquement.

59. Il est facile, maintenant, d'apercevoir les cas où le cône de normalisation se réduira à des systèmes de plans : ce sera quand le plan tangent à l'un des cônes auxiliaires sera aussi tangent à l'autre; car alors on aurait trois génératrices d'un cône du second degré dans un même plan, ce qui est absurde, à moins que le cône ne se réduise à deux plans : l'un le plan tangent commun, l'autre qui passe par les deux autres génératrices. Or, on peut mener quatre plans tangents communs aux deux cônes; ce nombre se réduit à trois, car le plan d'incidence forme le quatrième. Donc, *les trois systèmes de deux plans auxquels se réduit le cône de normalisation sont déterminés par les trois plans tangents communs aux deux cônes auxiliaires, distincts du plan d'incidence.*

60. Dans le cas particulier des cristaux uniaxes, on n'a plus qu'un seul axe uniradial mobile, celui qui correspond à l'extinction du rayon ordinaire; l'autre est fixe et s'obtient aisément; il est perpendiculaire à la fois à la transversale et au rayon ordinaire, lequel se confond ici avec sa normale d'onde; autrement dit, le plan uniradial passe par le rayon réfracté comme dans les milieux isotropes.

Que devient alors le cône auxiliaire correspondant? Il est infiniment aplati, c'est-à-dire il se réduit à deux génératrices : l'une dans le plan d'incidence, symétrique de la normale d'onde ordinaire; l'autre, qui est l'axe uniradial

fixe, en sorte que les plans tangents qu'on lui mène passent tous par l'axe uniradial, car l'autre génératrice ne donne pas autre chose que le plan d'incidence.

Ainsi, dans le cas des milieux à un axe optique, l'un des deux cônes auxiliaires se réduit à ses deux *génératrices-sommets*.

61. Ces propriétés des cônes auxiliaires permettent d'interpréter géométriquement une propriété très-importante de la surface de l'onde, découverte par Mac Cullagh. C'est la relation qui existe entre les six paramètres θ, r, ε, θ', r', ε' des deux rayons réfractés; l'éminent géomètre l'a obtenue par une méthode très-ingénieuse que nous allons rapporter, car elle complète en même temps les considérations développées précédemment.

« Il paraît très-évident (1) que, si une transversale incidente est décomposée sur deux directions quelconques, les transversales réfractée et réfléchie déduites directement de cette transversale incidente seront les résultantes de celles qui se déduiraient des composantes traitées chacune séparément : supposer qu'il en pût être autrement, ce serait faire violence à nos idées sur la physique. Néanmoins il est nécessaire de prouver que ce principe n'est pas contraire à la loi des forces vives, car, bien que la force vive puisse être conservée pour chaque couple de composantes, comme cela a lieu, par exemple, quand elles sont uniradiales, nous ne pouvons cependant en conclure qu'elle sera nécessairement conservée par leurs résultantes. Là se trouve une preuve de la vérité de notre théorie : car nous sommes parvenus à démontrer que la loi des forces vives n'est pas enfreinte par l'adoption du principe en question. Quelles que puissent être les deux directions sur lesquelles la transversale incidente est décomposée, comme les transversales réfléchie et réfractée qui appartiennent à chaque compo-

(1) *Journal de Mathématiques pures et appliquées*, t. VII, p. 240.

sante peuvent être obtenues à l'aide d'une décomposition sur les directions uniradiales, il suffit de considérer le cas de cette dernière décomposition.

» La transversale incidente étant désignée par T_1, soit T_3 la transversale réfléchie déterminée par la règle connue, soient τ_1, τ'_1 les composantes uniradiales de la première, τ_3, τ'_3 celles de la seconde. Alors on aura

$$T_1^2 = \tau_2^2 + \tau_1'^2 + 2\tau_1\tau'_1 \cos(\theta_1 - \theta'_1),$$
$$T_3^2 = \tau_3^2 + \tau_3'^2 + 2\tau_3\tau'_3 \cos(\theta_3 - \theta'_3),$$

où θ_1, θ'_1, θ_3, θ'_3 ont les mêmes significations que précédemment.

» La force vive d'un rayon réfracté est $m_1(\tau_1^2 - \tau_3^2)$ et celle de l'autre $m_1(\tau'_1 - \tau'_3{}^2)$; la force vive des deux rayons réfractés est donc

$$m_1(\tau_1^2 + \tau_1'^2 - \tau_3^2 - \tau_3'^2),$$

quantité qui doit être égale à $m_1(T_1^2 - T_3^2)$, c'est-à-dire que l'on doit avoir

$$\tau_1\tau'_1 \cos(\theta_1 - \theta'_1) = \tau_3\tau'_3 \cos(\theta_3 - \theta'_3),$$

ou, à l'aide des expressions données pour τ_1, τ_3, et de leurs semblables pour τ'_1, τ'_3,

$$\sin(i + r)\sin(i + r')(1 + \operatorname{tang}\theta_1 \operatorname{tang}\theta'_1)$$
$$= \sin(i - r)\sin(i - r')(1 + \operatorname{tang}\theta_3 \operatorname{tang}\theta'_3),$$

et enfin, par substitutions des valeurs de θ_1, θ'_1, θ_3, θ'_3 en fonctions de θ_2, θ'_2,

$$\sin(r + r')[\cos(r - r') + \cot\theta_2 \cot\theta'_2] + h + h' = 0,$$

en posant

$$h = \frac{\sin^2 r \operatorname{tang} \varepsilon}{\sin\theta_2}, \quad h' = \frac{\sin^2 r' \operatorname{tang} \varepsilon'}{\sin\theta'_2};$$

on peut observer que l'angle d'incidence a disparu de cette équation.

» Donc, si les lois que nous avons obtenues sont réellement celles de la réflexion cristalline, cette dernière équa-

tion doit être satisfaite à l'aide des relations déduites des lois de la propagation; ou mieux, cette équation doit exprimer une propriété de la surface des ondes d'un cristal, quoiqu'il puisse paraître étrange que cette propriété puisse dériver des lois de la réflexion, lois qui paraîtraient au premier abord n'avoir aucun rapport avec la forme de la surface des ondes. Or, nous avons trouvé que cette équation exprime une propriété rigoureusement vraie de la surface des ondes d'un cristal à deux axes découverte par Fresnel; fait très-curieux, qui prouve, non-seulement que les lois de la réflexion et celles de la réfraction sont parfaitement adaptées l'une à l'autre, mais aussi que les deux espèces de lois ont leur source commune dans d'autres lois plus intimes et non encore découvertes. »

62. Il n'est pas besoin d'insister longuement pour combattre l'assertion de Mac Cullagh : « Là se trouve une preuve de la vérité de notre théorie; » puisque les principes de Fresnel conduisent aux mêmes équations fondamentales, il suffirait de mettre des lettres majuscules à la place des minuscules, en ayant égard aux formules de transformation indiquées ci-dessus, pour déduire la même relation des principes de Fresnel qui à son tour serait en droit de dire : « Là se trouve une preuve de la vérité de notre théorie. » En fait, si ce calcul ne prouve pas la vérité des idées de Mac Cullagh, il montre clairement la sagacité du géomètre anglais.

Cette relation entre les six constantes des rayons réfractés se traduit par une construction géométrique assez simple en faisant usage des cônes auxiliaires.

Cas des milieux uniaxes.

63. On sait que la surface d'onde dans ce cas est de révolution : ses deux nappes sont une sphère et un ellipsoïde tangents sur l'axe de révolution, en sorte que la méridienne,

en prenant l'axe de révolution pour axe des x, se compose d'un cercle

$$x^2 + y^2 = a^2,$$

et d'une ellipse

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1.$$

Soit MQ une tangente quelconque (*fig.* 14, *Pl. II*) qui sera la trace d'un plan tangent quelconque à la nappe ellipsoïde; soit Q le pied de la perpendiculaire abaissée du centre O sur cette tangente et M le point de contact : $QOX = \alpha$, $MCX = \beta$, $QOM = \varepsilon$.

On a évidemment

$$\operatorname{tang}\beta = \frac{b^2}{a^2}\operatorname{tang}\alpha,$$

d'où

$$\operatorname{tang}(\alpha - \beta) = \frac{\sin\alpha\cos\alpha\,(a^2 - b^2)}{a^2\cos^2\alpha + b^2\sin^2\alpha};$$

mais

$$\overline{OQ}^2 = a^2\cos^2\alpha + b^2\sin^2\alpha,$$

et OQ est la longueur de la normale d'onde extraordinaire, c'est-à-dire l'inverse de l'indice de réfraction de cette onde

$$OQ = \frac{\sin r}{\sin i}.$$

D'un autre côté, a est l'inverse de l'indice de réfraction ordinaire

$$a = \frac{\sin r'}{\sin i};$$

substituant, il vient

$$\operatorname{tang}(\alpha - \beta) = \operatorname{tang}\varepsilon = \cot\alpha \cdot \frac{\sin^2 r' - \sin^2 r}{\sin^2 r},$$

d'où

$$\cot\alpha = \operatorname{tang}\varepsilon \cdot \frac{\sin^2 r'}{\sin(r' - r)\sin(r' + r)}.$$

64. D'un autre côté, on peut calculer α, c'est-à-dire l'angle que forme la normale de l'onde extraordinaire avec

l'axe optique, en remarquant que les plans θ_2, θ'_2 définis plus haut ont une relation très-simple avec l'axe.

Le plan θ'_2 passe par la normale à l'onde ordinaire et contient la transversale ordinaire; par suite, il passe par l'axe optique, puisque dans la théorie de Mac Cullagh la vibration ordinaire est dans la section principale. Le plan $\frac{\pi}{2} + \theta_2$ passe par la normale à l'onde extraordinaire et contient également l'axe optique : l'intersection donne l'axe optique.

Appliquant la formule connue

$$\cot a \sin b = \cot A \sin C + \cos b \cos c,$$

on calculera α,

$$\cot\alpha \sin(r' - r) = \cot\theta'_2 \sin\left(\frac{\pi}{2} + \theta_2\right) - \cos(r' - r)\cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta_2\right),$$

$$\cot\alpha \sin(r' - r) = \cot\theta'_2 \cos\theta_2 + \cos(r' - r)\sin\theta_2;$$

substituant la valeur de α déduite de la surface d'onde,

$$-\frac{\operatorname{tang}\varepsilon \cdot \sin^2 r}{\sin\theta_2 \sin(r' + r)} = \cot\theta'_2 \cot\theta_2 + \cos(r - r'),$$

ou bien

$$[\cot\theta'_2 \cot\theta_2 + \cos(r - r')]\sin(r + r') + h = 0,$$

formule qui coïncide avec la relation de Mac Cullagh.

La valeur de

$$\cot\alpha = \operatorname{tang}\varepsilon \frac{\sin^2 r}{\sin^2 r' - \sin^2 r},$$

rapprochée de (n° 57)

$$\cot a = \operatorname{tang}\varepsilon \frac{\sin^2 r}{\sin^2 i - \sin^2 r},$$

on voit que si $i' = r'$, alors $\varphi = \alpha$, d'où l'on conclut :

L'axe uniradial extraordinaire coïncide avec l'axe optique quand le milieu extérieur possède un indice égal à l'indice ordinaire.

Si l'on se reporte à la construction de l'axe uniradial

à l'aide du cône auxiliaire, on en conclura la condition que doit remplir ce cône par rapport au rayon ordinaire :

Le plan uniradial ordinaire est assujetti à être tangent au cône auxiliaire : de plus, son intersection avec le plan normal au plan uniradial extraordinaire donne l'axe optique.

65. Le cas général se traite exactement de la même manière, seulement les calculs sont assez laborieux : on retrouve de même la relation de Mac Cullagh et une interprétation géométrique a

66. J'avais eu d'abord l tention de traiter complétement la détermination des c tes optiques d'après une méthode entièrement géomé et même graphique : le cadre de ce Mémoire, déjà tr ndu, m'oblige à supprimer ce chapitre. Les considé s précédentes montrent que le problème est compl résolu ; je compte développer ces solutions dans un travail ultérieur.

67. On a démontré plus haut que la relation qui liait les azimuts de polarisation des rayons incident et réfléchi est de la forme

$$A \tan\omega \tan\alpha + B \tan\omega + C \tan\alpha + D = 0;$$

on peut la mettre sous une forme très-utile.

En effet, posons

$$\omega = \omega' + \zeta \quad \text{et} \quad \alpha = \alpha' + \xi,$$

Il vient, en supprimant le symbole tang pour abréger l'écriture,

$$A \frac{\omega' + \zeta}{1 - \omega'\zeta} \cdot \frac{\alpha' + \xi}{1 - \alpha'\xi} + B \frac{\omega' + \zeta}{1 - \zeta\omega'} + C \frac{\alpha' + \xi}{1 - \alpha'\xi} + D = 0.$$

Développant et ordonnant, on aura

$$\omega'\alpha'(A - B\xi - C\zeta + D\xi\zeta) + \omega'(A\xi + B - C\xi\zeta - D\xi)$$
$$\zeta - B\xi\zeta + C - D\xi) + A\xi\zeta + B\zeta + C\xi + D = 0.$$

Ces coefficients sont fort remarquables. En effet, désignant par $F(\omega, \alpha)$ la fonction homographique proposée, on écrira l'équation transformée

$$\omega'\alpha' F\left(\zeta+\frac{\pi}{2}, \xi+\frac{\pi}{2}\right)+\omega' F\left(\zeta+\frac{\pi}{2}, \xi\right) + \alpha' F\left(\zeta, \xi+\frac{\pi}{2}\right)+F(\zeta, \xi)=0.$$

On peut disposer des valeurs des deux constantes pour simplifier cette relation; par exemple, pour annuler les coefficients du premier et du dernier terme, il suffira de poser

$$F\left(\zeta+\frac{\pi}{2}, \xi+\frac{\pi}{2}\right)=0,$$
$$F(\zeta, \xi)=0,$$

deux relations qui déterminent ξ et ζ : il reste alors

$$\frac{\operatorname{tang}\alpha'}{\operatorname{tang}\omega'}=-\frac{F\left(\zeta+\frac{\pi}{2}, \xi\right)}{F\left(\zeta, \xi+\frac{\pi}{2}\right)},$$

ou bien

$$\frac{\operatorname{tang}(\alpha-\xi)}{\operatorname{tang}(\omega-\zeta)}=K.$$

68. L'interprétation des équations qui déterminent ξ et ζ est très-simple : si l'on considère en effet les cônes de normalisation et de polarisation, leurs équations sont précisément

$$F(\omega, \alpha)=0, \quad F\left(\omega+\frac{\pi}{2}, \alpha+\frac{\pi}{2}\right)=0.$$

Donc les valeurs cherchées de ξ et ζ ne sont autres que les coordonnées des génératrices d'intersection de ces deux cônes.

Ces deux cônes en ont deux autres : ce sont les rayons incident et réfléchi, axes de ces faisceaux homographiques.

Cette intersection est toujours réelle : additionnant puis

retranchant les équations de condition, il vient

$$(A+D)(1-\xi\zeta)-(B-C)(\xi-\zeta)=0,$$
$$(A-D)(1-\xi\zeta)-(B+C)(\xi+\zeta)=0,$$

d'où

$$\operatorname{tang}(\xi-\zeta)=\frac{A+D}{B-C},\quad \operatorname{tang}(\xi+\zeta)=\frac{A-D}{B+C},$$

valeurs toujours réelles.

Les coordonnées azimutales ξ, ζ ont encore une interprétation utile : si l'on considère deux valeurs rectangulaires ω, $\omega+\frac{\pi}{2}$ de l'azimut de polarisation incidente, les deux valeurs α, α_1 de l'azimut de polarisation réfléchie ne seront pas en général rectangulaires entre elles : mais si l'on choisit $\omega=\zeta$ et $\omega=\zeta+\frac{\pi}{2}$, on obtiendra alors les deux azimuts rectangulaires $\alpha=\xi$, $\alpha_1=\xi+\frac{\pi}{2}$.

Aussi désignera-t-on désormais ces azimuts sous le nom d'*azimuts principaux;* leur propriété fondamentale s'énoncera ainsi :

Il existe toujours deux azimuts rectangulaires de polarisation du rayon réfléchi sur une surface cristalline quelconque qui correspondent à deux azimuts rectangulaires de polarisation du rayon incident : ce sont les azimuts principaux. ***Leur direction est donnée par les intersections du*** cône de polarisation ***et du*** cône de normalisation.

Ces azimuts, dans le cas usuel des milieux peu biréfringents observés dans l'air ou dans les gaz, se rapprochent beaucoup du plan d'incidence et du plan perpendiculaire. Rigoureusement parlant, les azimuts principaux jouent dans les milieux cristallisés le même rôle que les deux plans de symétrie dans les milieux isotropes. Les théorèmes qui suivent en sont une preuve remarquable.

69. *Si, à partir du point d'incidence, on porte, en*

grandeur et en direction, l'amplitude réfléchie, c'est-à-dire la racine carrée de l'intensité du rayon réfléchi, le lieu des extrémités de cette droite est une ellipse située dans le plan d'onde de ce rayon, et dont les axes coïncident en direction avec les azimuts principaux.

Soient 1 l'amplitude vibratoire du rayon incident, ω son angle avec le plan d'incidence, A l'amplitude réfléchie, α l'angle analogue. En décomposant les deux vibrations suivant les directions de leurs *azimuts principaux* respectifs, on aura évidemment

$$a\cos(\omega - \zeta) = A\cos(\alpha - \xi),$$
$$a_1\sin(\omega - \zeta) = A\sin(\alpha - \xi),$$

d'où

$$A^2 = \frac{1}{\dfrac{\cos^2(\alpha - \xi)}{a^2} + \dfrac{\sin^2(\alpha - \xi)}{a_1^2}},$$

a, a_1 étant les *coefficients d'altération* des composantes incidentes déterminés par les calculs connus.

La vitesse angulaire de rotation du plan de polarisation du rayon réfléchi est, dans chaque position de ce plan, inversement proportionnelle à l'intensité correspondante de ce rayon, l'intensité du rayon incident étant constante et la vitesse angulaire de rotation de son plan de polarisation étant uniforme.

Éliminant A par division, on a

$$\operatorname{tang}(\alpha - \xi) = \frac{a_1}{a}\operatorname{tang}(\omega - \zeta).$$

Différentiant par rapport au temps t,

$$\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{\cos^2(\alpha - \xi)} = \frac{a_1}{a}\cdot\frac{d\omega}{dt}\frac{1}{\cos^2(\omega - \zeta)},$$

ou bien

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{aa_1}{A^2}\frac{d\omega}{dt}.$$

Ce théorème est fort utile dans l'étude des erreurs expérimentales de α.

On voit donc que le mouvement du plan de polarisation est d'autant plus lent que la lumière correspondante du rayon est plus intense, et inversement : par suite, les maxima et minima de la vitesse angulaire correspondent aux minima et maxima de l'intensité du rayon réfléchi.

La forme $A^2 \frac{d\alpha}{dt} = aa_1 \frac{d\omega}{dt}$ montre que la vitesse aréolaire du rayon vecteur de l'ellipse est constante.

70. L'existence de deux systèmes correspondants d'azimuts rectangulaires n'avait point échappé à Mac Cullagh; quoiqu'il n'ait point développé leurs propriétés, il en a néanmoins tiré une conséquence importante pour l'explication de la polarisation partielle par réflexion de la lumière naturelle; on peut l'énoncer ainsi :

Le plan de polarisation de la lumière réfléchie est l'azimut principal du maximum d'intensité.

71. *Dans les cas de polarisation complète, le plan de polarisation de la lumière réfléchie coïncide avec l'azimut principal du maximum d'intensité.*

Il est évident, en effet, que le coefficient k doit être nul dans la formule

$$\text{tang}(\alpha - \xi) = k\,\text{tang}(\omega - \zeta),$$

pour donner $\alpha = \xi$ quel que soit ω.

Les azimuts principaux du rayon incident conservent leur propriété caractéristique de correspondre au maximum et minimum d'intensité du rayon réfléchi : ici seulement le minimum est nul.

72. Les théorèmes précédents se rapportent tous à un même système de rayons réfractés; c'est là le secret de leur simplicité: dès qu'on veut, comme M. Neumann, au début du calcul exprimer explicitement les coefficients en fonc-

tion des constantes de la surface de l'onde, la complication devient extrême ; aussi le savant géomètre allemand n'a-t-il obtenu aucun théorème géométrique proprement dit, et est-il obligé de recourir à des formules approximatives pour dégager quelques résultats.

Il ne faudrait pourtant pas croire que l'introduction des propriétés de la surface de l'onde dans la théorie de la réflexion cristalline soit destinée à compliquer la question : comme le pense Mac Cullagh, « les lois de la réflexion et de la réfraction sont parfaitement adaptées l'une à l'autre. » Malheureusement elles ont été établies indépendamment les unes des autres et leur lien nous échappe encore.

Voici une nouvelle remarque qui confirme l'opinion de Mac Cullagh et qui prouve que si, jusqu'à présent, l'introduction de la surface de l'onde a plutôt entravé qu'aidé la théorie de la réflexion cristalline, c'est qu'on n'a pas encore trouvé l'aspect sous lequel ces théories se prêtent le mieux à l'adaptation mutuelle.

La proposition suivante renferme deux systèmes de rayons réfractés et, néanmoins, elle exprime un résultat extrêmement simple.

73. *Si l'on fait tourner de* 180 *degrés le plan de réflexion autour de la normale à la surface réfléchissante sans changer l'angle d'incidence, de sorte que le nouveau rayon incident coïncide avec le rayon primitif; malgré le changement des rayons réfractés, les systèmes de cônes sont les mêmes, seulement il y a inversion; le cône de polarisation de la position directe coïncide avec le cône de normalisation de la position inverse, et réciproquement.*

Cette réciprocité se traduit expérimentalement par la vérification la plus simple qu'on puisse imaginer.

Dans l'appareil bien connu destiné à ce genre d'expériences, la lumière se polarise en traversant un *prisme po-*

est nécessaire de choisir des substances spéciales dont le nombre se trouve, en fait, assez limité.

Dans le cas des milieux isotropes, les diverses espèces de verre, crown-glass et flint-glass récemment polis, le spath fluor récemment clivé sont d'un usage facile.

Dans le cas des milieux cristallisés, les conditions sont plus difficiles à remplir; outre la transparence, il faut une biréfringence aussi grande que possible, sinon les phénomènes particuliers à ces substances se confondraient avec les erreurs d'observation : aussi le quartz, la topaze, l'orthose et la plupart des beaux cristaux qui ornent les collections minéralogiques sont-ils de peu d'utilité dans les recherches de réflexion cristalline.

Les deux substances dont j'ai fait usage dans mes expériences sont le spath d'Islande et le soufre en cristaux artificiels : encore n'ai-je utilisé dans ces cristaux que les clivages pour le spath et les faces naturelles pour le soufre. Le poli altère notablement la structure cristalline, ainsi que Seebeck l'a fait remarquer depuis longtemps, et, bien que l'habile physicien ait indiqué comment on peut en atténuer les effets, il est toujours préférable de ne pas s'exposer à ces erreurs. Voilà pourquoi je conseille de n'employer dans les *mesures de vérification* que des surfaces naturelles, et d'éviter toute espèce de poli artificiel.

77. Les mesures expérimentales de la réflexion cristalline portent sur quatre éléments :

1° Orientation cristallographique de la face réfléchissante;

2° Orientation cristallographique du plan d'incidence;

3° Angles d'incidence et de réflexion du rayon polarisé;

4° Azimuts de polarisation des rayons incident et réfléchi.

Dans le cas particulier des milieux isotropes, on n'a à s'occuper des deux premiers éléments; la détermi-

nation des deux autres se fait de la même manière que dans le cas général; il est donc inutile de s'arrêter à ces milieux.

Détermination de l'orientation cristallographique de la face réfléchissante.

78. Lorsqu'on emploie des faces de clivage ou des faces naturelles bien connues cristallographiquement, cette première opération devient inutile; mais lorsqu'on opère sur des faces artificielles ou sur des facettes secondaires dont on ignore la notation cristallographique, ondoit effectuer les mesures suivantes :

On mesure l'angle que forme cette facette avec trois faces naturelles connues, ce qui exige que le fragment sur lequel on opère soit suffisamment complet au point de vue cristallographique; à la rigueur deux faces naturelles suffiraient, mais la troisième fournit une vérification des calculs et des mesures, vérification qu'il est toujours bon de se ménager.

Ces mesures d'angles peuvent s'effectuer avec le goniomètre à réflexion de Wollaston, car les facettes de repère n'ont pas nécessairement une largeur et un poli qui permettent d'employer avec avantage le goniomètre à collimateur; l'approximation de deux à trois minutes que donne d'ordinaire ce goniomètre est largement suffisante en général, en supposant toutefois que les angles mesurés ne soient ni trop aigus ni trop obtus.

La trigonométrie sphérique permet ensuite de calculer l'orientation de la surface réfléchissante par rapport aux axes de symétrie optique du cristal.

Dans le cas des cristaux du système carré et du système rhomboédrique, l'axe principal de symétrie du cristal coïncide avec l'axe optique, ou axe de révolution de la surface d'onde caractéristique de ces milieux.

Les trois axes principaux d'élasticité optique coïncident

avec les trois axes principaux cristallographiques dans le système du prisme droit rectangulaire.

Quant aux systèmes cristallins obliques, ils ne peuvent servir aux expériences de réflexion cristalline qu'après des mesures optiques préliminaires qui les rendent impropres aux expériences de contrôle théorique.

Détermination de l'orientation cristallographique du plan d'incidence.

79. Si l'on pouvait matérialiser la trace du plan d'incidence sur la surface réfléchissante en traçant une ligne ou un repère quelconque, le problème serait résolu. Mais cette surface étant posée parallèlement à un limbe gradué, il suffit de connaître à quel point de la graduation correspond un repère bien défini par rapport au plan d'incidence. Ce qu'il y a de plus exact, c'est d'utiliser une des facettes du cristal dont on peut aisément mettre l'intersection idéale avec la face réfléchissante normalement au plan de réflexion de l'appareil.

Ainsi la présence d'une petite facette d'orientation connue, peu inclinée sur la surface à étudier, est indispensable pour fixer l'orientation cristallographique du plan d'incidence; on va voir dans un instant comment on opère en pratique.

Détermination de l'angle d'incidence du rayon polarisé.

80. Quelques observateurs ont cru devoir n'employer, dans des mesures de réflexion cristalline, aucune disposition de lentilles pour définir l'incidence, se bornant à fixer la direction des faisceaux par deux œilletons, l'un à l'entrée, l'autre à la sortie de l'appareil, et par un trait marqué à la surface réfléchissante. Mais c'était dans des cas spéciaux; ils voulaient éviter, soit une perte de lumière, soit une *dépolarisation* ou une *elliptisation* de la lumière polarisée rectilignement qu'ils employaient.

On peut, néanmoins, avec quelques réserves, adapter aux expériences de polarisation le système de collimateur et lunette du goniomètre de Babinet : la précision des mesures est pour ainsi dire illimitée avec ce dispositif, tandis qu'avec de simples œilletons l'erreur peut s'élever à 15 ou 20 minutes.

Dans ce cas, le collimateur et la lunette ne diffèrent pas l'un de l'autre, de sorte que l'appareil est réversible : l'un et l'autre se composent d'une lentille au foyer principal de laquelle est un réticule; ils sont portés respectivement par les alidades d'un cercle horizontal, de telle sorte que leurs axes optiques soient parallèles au plan du limbe et coupent l'axe de rotation des alidades.

81. Il est inutile d'insister sur l'usage de cet appareil, qui ne diffère pas sensiblement du goniomètre déjà cité ; mais il est bon de rappeler le réglage de l'axe optique de ces collimateurs, pour lequel on a l'habitude de s'en remettre au constructeur.

Il s'agit de rendre les axes optiques parallèles au plan du limbe ; à cet effet, on les met en coïncidence en plaçant le collimateur et la lunette à 180 degrés de distance et en faisant en sorte que l'image du premier réticule coïncide avec le second. On déplace la lunette et on dispose une lunette auxiliaire dont l'axe optique coïncide avec l'axe du collimateur; alors on substitue au collimateur la lunette du cercle en déplaçant convenablement les alidades; le réticule de cette lunette sert de mire, et on cherche si on peut mettre son image en coïncidence avec le réticule de la lunette auxiliaire restée fixe. Si la coïncidence a lieu, les axes optiques sont réglés; sinon, la déviation observée est double de l'erreur de parallélisme, qu'on peut ainsi corriger aisément.

82. L'utilité des collimateurs étant bien reconnue, une difficulté d'un ordre nouveau se présente à cause de l'em-

ploi de lumière polarisée. Deux systèmes sont en présence : dans l'un on *polarise* la lumière avant le réticule du collimateur et on l'*analyse* après le réticule de la lunette ; dans l'autre, on place au contraire le polariseur après l'objectif du collimateur et l'analyseur avant l'objectif de la lunette.

Ces deux systèmes ont, dans la pratique, chacun leurs inconvénients propres, inconvénients qu'on peut atténuer dans une grande proportion, mais qu'on annule difficilement ; aussi l'emploi de l'un ou de l'autre dans un cas donné n'est-il pas indifférent, ainsi que vont le montrer les remarques suivantes.

83. 1° *Objectifs situés entre les appareils polariseurs.* — Quand on fait passer un rayon polarisé rectilignement suivant l'axe optique d'une lentille, il y a une *dépolarisation* partielle d'une nature spéciale ; en effet, comme les divers rayons se trouvent brisés, la vibration, après réfraction, pour conserver sa transversalité rigoureuse, ne reste parallèle au même plan que si la réfraction s'est opérée dans ce plan ou dans le plan perpendiculaire ; dans tous les autres azimuts, il y a une déviation du plan de polarisation, ainsi qu'on l'a calculé plus haut ; il y a donc une dispersion angulaire du plan de polarisation par le passage à travers une lentille. Le phénomène est même assez complexe, car si la notion du plan de polarisation de rayons parallèles est bien nette, celle du plan de polarisation de rayons convergents ou divergents mérite une étude spéciale.

Tel est le reproche principal qu'on fait à cette disposition : on lui reconnaît le grand mérite de la perfection dans la marche géométrique des rayons, mais on l'accuse de laisser à désirer sous le rapport de la polarisation de la lumière. Cependant il faut dire que si les lentilles ont un long foyer, par suite une courbure peu sensible, et si le faisceau lumineux ne couvre qu'une petite étendue au centre de la lentille, ces inconvénients sont pour ainsi dire annulés.

Un inconvénient accidentel, mais qu'on peut éviter avec un peu de soin, c'est la *trempe* des lentilles, qui font alors fonction d'une lame mince biréfringente et dépolarisent la lumière par elliptisation.

Pour rechercher si une lentille est *trempée,* on la place entre deux prismes de Nicol croisés donnant l'extinction complète d'une lumière intense et on la fait tourner dans son plan; si la lumière reparaît dans certains azimuts, la lentille est trempée; il faut la rejeter ou essayer de la recuire, ce qui est assez dangereux.

84. 2° *Appareils polariseurs entre les objectifs.* — Le collimateur étant réglé pour fournir de la lumière parallèle, le passage à travers un polariseur quelconque donne un plan de polarisation bien mieux défini théoriquement que ci-dessus; l'analyseur, de son côté, produit aussi une action beaucoup plus nette que dans la lumière convergente : les lentilles ne produisent plus ici aucune perturbation fâcheuse, mais il faut laisser aux polariseurs et à l'analyseur la faculté de tourner autour du rayon qui les traverse, et c'est alors que se présente l'inconvénient grave de ce dispositif. Ces appareils, ainsi qu'on le verra plus loin, par un défaut de construction qu'il est difficile d'éviter, dévient légèrement la lumière comme un prisme d'un angle très-petit, en sorte qu'ils dépointent notablement les repères dans la lunette quand on change leur azimut; de plus, comme l'action de l'analyseur et celle du polariseur se superposent, la correction qu'on doit faire subir à la direction du rayon et même à l'azimut d'extinction est très-complexe.

Ainsi cette disposition, à l'inverse de la précédente, favorise la pureté de la polarisation au détriment de la marche géométrique des rayons. Chacun de ces systèmes a donc ses avantages : on ne saurait dire qu'il y a compensation et qu'on peut indifféremment employer l'un ou l'autre, cela dépend évidemment du but qu'on se propose. Si l'on veut étudier la polarisation elliptique dans les phénomènes de

réflexion ou de réfraction, on emploiera la meilleure disposition comme polarisation rectiligne, afin d'observer les altérations de la vibration rectiligne sans autre complication; si, au contraire, négligeant les effets de polarisation elliptique, on s'attache à la mesure d'un *plan de polarisation moyen* sous des incidences bien définies, on emploiera le premier dispositif. C'est d'ailleurs celui qui se prête le mieux à la construction des cercles actuellement en usage, et c'est celui que j'ai adopté dans l'appareil qui sera décrit ultérieurement.

Détermination de l'azimut de polarisation des deux rayons.

85. Le plan de polarisation d'un rayon, n'ayant pas d'existence matérielle, ne peut être réglé que par des vérifications optiques : le plan d'incidence était dans le même cas; mais les phénomènes auxquels on a demandé son réglage sont d'une tout autre nature; la difficulté est d'accorder ensemble ces deux réglages.

Les opérations que je vais décrire s'appliquent aux deux systèmes de dispositifs indiqués précédemment.

On prend comme *repère fondamental de direction* la normale au plan du limbe mené par le centre de ce limbe, ou plutôt l'axe de rotation des alidades et autres pièces de l'appareil : c'est là la base d'opérations. On a vu comment cette ligne idéale définit le plan d'incidence; il s'agit de l'employer à la détermination des azimuts de polarisation.

A cet effet, les polariseur et analyseur sont placés au centre de petits cercles sur une alidade mobile : le plan de ces petits cercles est normal à l'axe optique du collimateur ou lunette; l'erreur de perpendicularité est tout à fait négligeable au point de vue de la mesure géométrique des azimuts. On verra, au contraire, qu'elle ne l'est pas sous le rapport de la détermination du plan de polarisation du

rayon. Supposons donc d'abord une construction parfaite des cercles azimutaux.

Le problème se réduit à connaître à quelle division du limbe correspond l'alidade d'un des polariseurs quand la *section principale* de cet appareil est rigoureusement parallèle à la *direction repère*; l'opération peut être conduite comme dans le cas du réglage du plan d'incidence.

Les deux axes optiques des collimateurs étant en coïncidence, on tourne l'analyseur sur son limbe, de telle sorte qu'une lumière intense traversant l'appareil soit complétement éteinte, puis on déplace l'analyseur; on ajuste alors une lunette auxiliaire portant aussi un analyseur, de manière à faire coïncider son axe optique avec celui du collimateur; puis on détermine l'extinction par une rotation convenable de l'analyseur; alors on substitue au collimateur polariseur la lunette analyseur; le réticule de cette lunette sert de mire; le réglage préalable assure la coïncidence de son image avec le réticule de la lunette auxiliaire, et on examine si l'extinction de la lumière est complète; si elle est satisfaisante, les appareils polariseurs sont réglés; sinon, on mesure la déviation sur l'analyseur auxiliaire, on en prend la moitié, et on règle les appareils sur la position calculée de cet analyseur; on fait, enfin, une dernière vérification.

86. Il est évident que l'opération précédente ne définit pas si c'est le plan de polarisation de l'appareil polariseur ou son plan perpendiculaire qui est parallèle à l'axe de l'instrument; elle indique simplement que l'un des deux plans de symétrie est parallèle à cet axe; le croisement du polariseur et de l'analyseur montre même que ce sont des plans différents pour l'un et pour l'autre. Cette indétermination n'existera pas si l'on a pris soin de régler approximativement ces appareils de la manière suivante :

On place une lame de verre normalement au plan du limbe horizontal en se servant des collimateurs bien réglés;

on cherche ensuite l'incidence de polarisation complète par la condition que la lumière incidente polarisée s'éteigne complétement par réflexion ; on est assuré alors que le plan de polarisation du rayon incident est normal au plan d'incidence ; on lit la graduation azimutale du polariseur, lequel se trouve ainsi réglé très-approximativement et sans ambiguïté. On règle alors l'analyseur et on vérifie, ou plutôt on corrige l'opération par la méthode décrite plus haut.

87. Ces méthodes, fondées sur les *retournements autour d'axes* tels qu'ils sont pratiqués avec les appareils d'astronomie ou de géodésie, ont l'avantage d'opérer les réglages en s'appuyant sur *une seule* condition de construction, laquelle se trouve ordinairement remplie avec une très-grande exactitude, les axes de ces appareils étant travaillés au tour, puis rodés avec beaucoup de soin. On a proposé pour ces mêmes réglages un certain nombre de méthodes, mais elles ont toutes l'inconvénient de s'appuyer sur des conditions de construction multiples ou sur des données étrangères à la question ; je pense que la simplicité et la rigueur des opérations qui viennent d'être décrites dispensent de toute discussion à ce sujet.

Appareils polariseurs.

88. Les seuls appareils polariseurs qu'on puisse adopter dans des expériences précises sont les tourmalines, les prismes de Nicol ou même de simples morceaux de spath ; les autres, tels que les piles de glace, les glaces noires, etc., offrent l'inconvénient grave, soit de polariser incomplétement la lumière, soit de mal se prêter à la construction des instruments azimutaux.

1° *Tourmalines.* — Les belles tourmalines sont extrêmement rares ; cependant on peut en trouver quelques morceaux très-purs sans être trop foncés ; mais on est toujours, dans le choix de leur épaisseur, entre deux difficultés :

rop épaisses, elles absorbent une quantité énorme de lumière; trop minces, elles ne polarisent pas complétement.

La construction de ces polariseurs a été, chez quelques opticiens, assez perfectionnée pour contre-balancer parfois les prismes de Nicol, qui ne conservent leur incontestable supériorité que dans le cas d'une perfection assez grande.

Dans la lumière un peu convergente, l'extinction d'une lumière intense ne se fait pas dans tout le champ de vision à la fois : une barre noire traverse le champ et se meut parallèlement à elle-même quand on tourne l'une des tourmalines dans son plan. Cette frange noire permet de fixer avec une grande précision l'azimut d'extinction, car on peut amener cette frange en coïncidence avec le réticule; malheureusement il faut d'excellentes tourmalines pour qu'elle soit très-étroite et tout à fait obscure. Une propriété assez utile des tourmalines, c'est que leur coloration propre équivaut à l'interposition d'un verre coloré monochromatique, et si l'on prend soin d'examiner avec un prisme la partie du spectre la moins absorbée, on a une donnée assez nette sur la valeur des indices de réfraction à choisir pour les vérifications des mesures de la réflexion cristalline.

89. 2° *Prismes de Nicol.* — Le prisme de Nicol possède au plus haut degré la propriété de donner une polarisation parfaite à la lumière qui le traverse; mais il faut pour cela qu'il soit bien construit, c'est-à-dire que les faces recollées au baume de Canada aient été parfaitement polies, sans quoi il reste, quand la lumière incidente est très-intense, un nuage blanc qui ôte un peu de netteté aux extinctions. La frange d'extinction est d'une perfection admirable comparativement à celle des tourmalines; dans la lumière directe, elle est très-étroite et d'un bleu très-sombre; dans la lumière polarisée et réfléchie, elle est irisée par suite d'une véritable dispersion des couleurs, et ses teintes rappellent celles du premier des *anneaux colorés* à centre blanc, c'est-à-dire une bande sombre limitée d'un côté par

un bleu violacé, et de l'autre par un brun chair particulier. Cette irisation est plutôt un avantage qu'un inconvénient, car on peut alors choisir telle teinte que l'on veut et même à la rigueur faire des mesures approximatives de la dispersion.

90. Jusqu'ici le prisme de Nicol n'a que des avantages incontestables sur les tourmalines; mais il a un inconvénient grave qui n'a pas encore, à ma connaissance du moins, été signalé; heureusement on peut toujours l'éliminer, mais il est à craindre que quelques observateurs n'aient pas compté avec cette cause d'erreur.

Les meilleurs prismes de Nicol, c'est-à-dire ceux dont les faces d'entrée et de sortie sont taillées avec soin, de manière à ne donner qu'une déviation insignifiante du rayon qui les traverse, doivent cependant être étudiés de près. On remarquera alors que dans la lumière solaire directe, là où l'approximation de l'azimut s'élève à 1 minute environ, si l'on essaye de retrouver l'extinction en tournant de 180 degrés l'analyseur, cette extinction n'a pas lieu à 180 degrés exactement; si l'on change l'azimut du polariseur pour recommencer la même opération, l'erreur de l'analyseur n'est plus la même. En étudiant de proche en proche cette erreur, on trouve qu'il y a deux positions du polariseur pour laquelle l'erreur s'évanouit; dans l'intervalle, l'erreur est positive d'un côté, négative de l'autre; les maximum et minimum peuvent atteindre $\pm$ 15 ou 20 minutes.

Si l'on construit la courbe de ces divergences, on reconnaît une sinussoïde pour chacun des deux appareils analyseur et polariseur, absolument comme si les cercles azimutaux avaient dans leur graduation une *grosse erreur d'excentricité*.

Si l'on dérange notablement le faisceau incident, en dé- l'héliostat, par exemple, on trouve que la position on varie également.

91. Ces erreurs, qui m'ont arrêté longtemps, sont dues à la cause suivante, ainsi qu'on peut aisément le vérifier.

Le prisme de Nicol, monté sur une alidade, tourne autour d'un axe qui ne coïncide pas rigoureusement avec la direction des rayons qui le traversent; il en résulte que dans chaque azimut le rayon incident suit une marche particulière dans l'intérieur du spath d'Islande, et par suite sa polarisation ne suit pas exactement le mouvement angulaire de la section principale. Comment se fait-il que les tourmalines ne présentent pas cet inconvénient?

Cela tient d'abord à ce que les tourmalines ont la forme de lames beaucoup plus faciles à travailler comme parallélisme des faces que les prismes de Nicol, dont les faces utiles sont très-éloignées et surtout inclinées sur les arêtes du prisme. De plus, les tourmalines sont faciles à ajuster parallèlement au plan du limbe; quant au prisme de Nicol, c'est la section principale qui devrait être parallèle à l'axe optique du collimateur; mais jusqu'à présent on n'a pas proposé de réglage pratique répondant à cette condition.

En outre, les tourmalines sont taillées parallèlement à l'axe optique, tandis que les prismes de Nicol sont inclinés d'environ 45 degrés sur cet axe; or, d'après les propriétés des milieux uniaxes, il est facile de voir qu'une petite variation dans la direction du rayon incident modifie infiniment peu le plan de polarisation dans le cas des tourmalines, et au contraire le déplace d'un angle comparable à la variation angulaire du rayon, dans le cas des prismes de Nicol.

92. Le moyen d'éliminer cette erreur est bien simple; on procède comme pour éliminer l'*erreur d'excentricité* dans les cercles, c'est-à-dire en ayant recours aux observations croisées à 180 degrés de distance; on n'observera aucun azimut d'extinction sans mesurer aussi le second, qui ne sera pas en général à 180 degrés exactement; alors on prendra la moyenne des deux lectures qui sera rigoureu-

sement exacte en admettant, comme je l'ai observé, que l'erreur du prisme de Nicol suit la loi

$$\varepsilon = A \cos(\alpha + \varphi),$$

φ et A étant des constantes, α l'azimut observé, $\alpha + \varepsilon$, l'azimut vrai.

Le polariseur, comme l'analyseur, devra être soumis aux mêmes opérations.

93. Ainsi, pour obtenir l'azimut α d'extinction de l'analyseur correspondant à l'azimut ω du polariseur, il y aura six lectures à faire :

1° Adaptation du polariseur à l'azimut ω;

2° Lecture de la première position de l'analyseur α_1;

3° Lecture de la deuxième position de l'analyseur $180^\circ + \alpha_2$;

4° Adaptation du polariseur à l'azimut $180^\circ + \omega$;

5° Lecture de la première position correspondante de l'analyseur α_3;

6° Lecture de la deuxième position de l'analyseur $180^\circ + \alpha_4$.

La moyenne $\frac{1}{4}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4)$ donne l'angle α cherché.

Cette multiplicité des lectures sur chaque limbe rend les opérations fort longues; mais elle contribue singulièrement à leur exactitude. Ces lectures ont d'abord pour effet d'éliminer l'erreur résultant des appareils de polarisation; de plus elles concourent par leur nombre à donner une *moyenne* d'autant meilleure que les conditions dans lesquelles on les obtient sont légèrement différentes.

L'expérience, du reste, justifie toutes ces précautions; avec des prismes de Nicol, dont la précision est représentée par 1 minute d'erreur pour l'extinction de la lumière solaire directe, les vérifications s'obtiennent à $1\frac{1}{2}$ minute ou 2 minutes près, tandis que si l'on opère sans *marche systématique*, on peut trouver des erreurs de 30 à 40 minutes.

94. Il était utile d'insister sur les anomalies de ces instruments si précieux qu'on nomme prismes de Nicol, d'abord parce que ces remarques ont montré que leur supériorité sur tous les autres polariseurs n'est nullement atteinte; elles font soupçonner aussi que les autres polariseurs sont sujets aux mêmes irrégularités, lesquelles se confondent dans les instruments moins parfaits avec les erreurs non susceptibles d'être réduites en loi.

Ces considérations montrent encore que la nécessité d'éliminer des erreurs bien définies a l'heureux effet de forcer l'expérimentateur à adopter une *méthode d'observations systématiques* qui éliminent en même temps, sans surcroît de travail ni d'attention, d'autres erreurs moins bien définies, résultant d'influences personnelles.

Je n'ai pas eu l'occasion d'essayer les prismes de M. Foucault; je crains que le peu d'étendue de leur champ ne soit un obstacle à leur emploi dans ces mesures; pourtant, dans le dispositif précédemment décrit où la lumière est polarisée et analysée en faisceaux parallèles, ils seraient peut-être d'un bon usage.

Mais j'attends beaucoup de la modification apportée par M. Hartnack dans la construction du prisme de Nicol; on n'utilise, dans ce nouveau prisme, aucune des faces naturelles du rhomboèdre; l'axe du prisme est taillé normalement à l'axe optique, de sorte que le rayon qui traverse l'instrument suit la loi ordinaire; sa polarisation est analogue à celle de la tourmaline en ce sens qu'elle doit être très-peu influencée par les écarts que fait le rayon avec l'axe de l'instrument.

La mauvaise saison m'a empêché de vérifier ces prévisions.

95. 3° *Spaths simples.* — M. Jamin a depuis longtemps conseillé de substituer aux prismes de Nicol de longs morceaux de spath dont on arrête l'image extraordinaire par un diaphragme. Cette disposition, la plus parfaite incon-

testablement comme pureté de polarisation et intensité de lumière, a l'inconvénient d'exiger une grande longueur de spath, par suite d'être très-coûteuse et de se prêter moins aisément à la construction actuelle des cercles; de plus, leur champ est très-limité et ils sont soumis aux mêmes erreurs que le prisme de Nicol. L'étude expérimentale de la *lumière elliptique* me paraît être le seul cas où l'emploi des spaths simples doive être non-seulement préféré, mais commandé.

96. Puisqu'aucun appareil polariseur ou analyseur ne donne, par une seule lecture, la position exacte du plan de polarisation, la méthode de réglage indiquée plus haut ne donnera qu'un résultat approximatif; autrement dit, les sections principales des polariseurs ne seront pas rigoureusement dans le plan d'incidence après le réglage. Dès lors il semble que la complication doive devenir extrême, s'il faut emprunter à l'astronomie ses formules de corrections d'instruments: mais de même qu'on a éliminé l'erreur des prismes de Nicol par des observations croisées, de même encore va-t-on éliminer les erreurs *du zéro* par une méthode analogue.

On a proposé souvent à cet effet d'observer toujours des azimuts égaux de part et d'autre du zéro incorrect, afin que l'erreur positive dans l'une des positions fût négative dans l'autre : mais je ne m'arrêterai pas à décrire cette méthode, qui est fausse dès qu'on s'approche notablement du zéro ou de l'azimut rectangulaire.

97. Voici le mode d'opération que je conseille.

On peut supposer d'abord que quand le collimateur et la lunette, c'est-à-dire le polariseur et l'analyseur, sont bout à bout et traversés par la lumière solaire directe, la position d'extinction de l'analyseur lue sur son cercle, *après toutes les observations croisées nécessaires*, donne exactement 90 degrés de différence avec la lecture corres-

pondante de l'alidade du polariseur. S'il en était autrement on noterait, une fois pour toutes, la différence avec son signe et on l'ajouterait à toutes les lectures faites sur le même cercle. Il est commode de ne pas dépasser 15 à 20 minutes pour ce terme constant de correction.

Grâce à ce que tous nos appareils collimateurs et polariseurs sont réversibles, on peut introduire le faisceau de lumière, soit par le collimateur, soit par la lunette : c'est à ce *renversement* qu'on devra l'élimination de l'*erreur du zéro*.

En effet, prenons le cas général : on cherche l'azimut de polarisation et du rayon réfléchi sur une surface cristallisée correspondant à un azimut de polarisation ω du rayon incident, dans un azimut de réflexion ζ et sous un angle d'incidence choisis.

Si l'on met l'alidade du polariseur à l'angle ω, on commet une petite erreur inconnue ω' sur cet angle à cause du défaut de réglage (même après les observations croisées déjà indiquées), et on lit un angle α également erroné de α' sur le limbe de l'analyseur; mais qu'on renverse la marche de la lumière; qu'on fasse entrer le faisceau lumineux par l'*analyseur* et sortir par le *polariseur*, en ayant soin de tourner de 180 degrés la surface réfléchissante autour de sa propre normale, les rôles seront renversés : le nouveau polariseur, placé à l'azimut ω, sera en erreur de $-\omega'$ cette fois, et le nouvel analyseur donnera un angle α_1 entaché de l'erreur $-\alpha'$, de sorte que la moyenne $\frac{\alpha+\alpha_1}{2}$ sera correcte.

Il est à peine utile de répéter ici que ces lectures considérées comme simples sont déjà des moyennes, afin d'éliminer les erreurs propres aux appareils polariseurs.

Comme vérification expérimentale de ces méthodes on opérera la réflexion sur une lame de crown-glass récemment polie dans un cas particulier simple; par exemple,

on cherchera l'azimut de polarisation du rayon réfléchi correspondant à l'azimut 0 ou 90 degrés du rayon incident, sous une incidence quelconque voisine de 45 degrés. On devra trouver 90 degrés ou 0 pour l'angle cherché à 2 ou 3 minutes près. Comme aucun réglage rigoureux n'est fondé sur l'emploi de ce phénomène, cette vérification, dans le cas des milieux isotropes, est extrêmement précieuse : aussi l'expérimentateur devra-t-il d'abord s'exercer à l'obtenir couramment, et n'avoir aucune confiance dans sa propre habileté avant de l'avoir soumise à cette épreuve.

98. Le tableau ci-après résume la série des opérations à effectuer pour obtenir le résultat suivant :

Étant donnés l'angle d'incidence i, l'azimut cristallographique ζ de réflexion sur la surface cristallisée, l'azimut ω de polarisation du rayon incident, déterminer l'azimut α de polarisation du rayon réfléchi.

L'appareil est supposé rigoureusement réglé pour la mesure de l'incidence et approximativement pour le reste.

1° *Marche directe de la lumière.*

Azimut cristallographique de la réflexion $= \zeta$.

Polariseur P placé à l'azimut ω : l'analyseur A donne.. $\left\{\begin{matrix}\alpha_1\\ \pi+\alpha_2\end{matrix}\right.$

Polariseur P placé à l'azimut $\pi+\omega$: l'analyseur A donne $\left\{\begin{matrix}\alpha_3\\ \pi+\alpha_4\end{matrix}\right.$

2° *Marche renversée de la lumière.*

Azimut cristallographique de la réflexion $= \pi + \zeta$.

La lumière entre par l'appareil A, devenu polariseur, placé à l'azimut ω : l'analyseur P donne..... $\left\{\begin{matrix}\alpha_5\\ \pi+\alpha_6\end{matrix}\right.$

Polariseur A placé à l'azimut $\pi+\omega$: l'analyseur P donne $\left\{\begin{matrix}\alpha_7\\ \pi+\alpha_8\end{matrix}\right.$

L'angle cherché est la moyenne des huit valeurs $\alpha_1, \alpha_2, \ldots, \alpha_8$

99. On peut avoir, même dans le cas général, une vérification précieuse sans être obligé de répéter les mêmes me-

sures; on recommencera la série analogue en opérant la réflexion symétriquement par rapport au plan vertical mené par le rayon incident. C'est encore une *observation croisée* : elle a, en outre, l'avantage d'éliminer l'erreur du zéro du cercle azimutal sur lequel on lit les incidences.

Dans certains cas, par exemple dans la recherche des angles de polarisation complète, cette double série est absolument nécessaire.

Que si quelque physicien doutait de l'utilité de ces précautions et croyait pouvoir obtenir des résultats exacts sans l'emploi des observations croisées, qu'il essaye par ses méthodes quelques-unes des vérifications indiquées ci-dessus, et il pourra se convaincre du peu de fondement de son opinion.

De l'approximation des mesures.

100. Cette question ne me paraît pas avoir été traitée par les observateurs qui se sont occupés de réflexion cristalline: dans les Mémoires où l'on donne des vérifications expérimentales, on met en évidence le nombre calculé et le nombre observé, la différence plus ou moins grande fait juger de la concordance de l'expérience ou de la théorie.

Mais rien n'est variable comme l'approximation qu'on peut attendre de ces phénomènes; la petitesse ou la grandeur de la différence entre le calcul et l'observation ne peut, sans examen préalable, servir à justifier ou à faire rejeter une théorie : on va voir, en effet, par ce qui suit que dans certains cas une divergence de 1 degré peut être moins inacceptable qu'une erreur de 5 minutes.

En général, on se propose de déterminer l'azimut de polarisation α du rayon réfléchi correspondant à l'azimut de polarisation ω du rayon incident, ou réciproquement. Mais ces azimuts sont donnés par la coïncidence de la *frange noire*, ci-dessus décrite, avec le réticule. Si la lumière incidente est très-intense, cette frange est très-étroite

qui servira inversement à comparer les erreurs pour tous les azimuts à *l'approximation normale*.

Ainsi le coefficient qui affecte l'*erreur normale* est suivant les cas $\frac{a_1}{a}$ et $\frac{a}{a_1}$, c'est-à-dire extrêmement variable; dans le cas de l'incidence principale en particulier, l'un des rapports est nul, l'autre infini. Il sera donc nécessaire en chaque cas de calculer l'approximation *réelle* des mesures; ce sera à l'observation d'en donner les éléments, lesquels dépendent, comme la formule l'indique, non-seulement de la nature de la surface cristallisée, mais aussi de l'intensité de la lumière incidente.

Choix de l'intensité et de la teinte de la lumière incidente.

103. Dans les mesures de réflexion cristalline, la lumière n'est jamais trop intense, aussi la lumière solaire est-elle la seule qui convienne. Elle n'est pas homogène et la réflexion sur les corps réfringents *disperse* les couleurs, de sorte que la frange est irisée : dans certains cas, c'est un avantage; dans d'autres, comme dans la recherche des incidences de polarisation complète où les perturbations dues à la lumière elliptique ôtent beaucoup de netteté aux extinctions, c'est un inconvénient; aussi a-t-on intérêt à *monochromatiser* la lumière, ce qu'on ne peut faire rigoureusement qu'en diminuant beaucoup l'intensité incidente.

Mais on peut prendre un moyen terme, une sorte de compromis, qui consiste à ne pas employer de lumière parfaitement monochromatique et à saisir les conditions où l'incertitude du phénomène est minimum; cette limite est du domaine des impressions physiologiques et échappe au calcul; mais voici le résultat de l'expérience.

Le verre rouge de vitraux est en général trop foncé, la perte de la lumière ne compense pas la netteté de l'extinc-

tion. D'autres verres colorés ne m'ont pas donné de meilleurs résultats. Ce qui me paraît préférable, c'est une solution saturée de bichromate de potasse maintenue dans une petite cuve à faces parallèles sous une épaisseur de quelques centimètres; la lumière qui traverse ne contient que le rouge, l'orangé et une petite partie du jaune du spectre (jusqu'à la raie *b* de Frauenhöfer); elle est très-intense, et malgré cela la frange perd toute irisation appréciable; les calculs de vérification peuvent être alors effectués en prenant comme indice de la lumière employée celui qui correspond à la raie D.

Description de l'appareil de mesures.

104. J'ai fait construire, pour mes recherches, un appareil spécial dans lequel j'ai cherché à réunir les meilleures conditions d'exactitude, tout en conservant une assez grande simplicité relative. (*fig.* 19, *Pl. III.*)

Si l'on songe que toute mesure comprend l'évaluation de quatre éléments, que les réglages exigent environ une douzaine de mouvements indépendants les uns des autres, cette simplicité relative est en réalité une complication assez grande; mais l'indépendance même des mouvements facilite beaucoup l'intelligence ou le maniement de cet appareil.

C'est un grand cercle divisé de 30 centimètres de diamètre, dont le limbe est horizontal; au lieu de porter deux alidades mobiles, il porte deux cercles concentriques U, V, ayant leurs axes emboîtés l'un dans l'autre; les alidades, en effet, n'auraient pas pu tourner d'une circonférence entière sans se gêner mutuellement, tandis que dans la disposition adoptée les rotations sont complétement indépendantes.

Le limbe divisé est porté sur le cercle intermédiaire; le plus petit cercle porte des verniers V, le plus grand deux microscopes à réticule, de sorte que la même graduation sert à mesurer les deux mouvements, qui ne se gênent en aucune façon.

Chacun de ces cercles porte une colonne, laquelle soutient un petit limbe vertical L, L′, L″, comme dans les appareils décrits par M. Jamin et de Senarmont. Au centre de chacun de ces limbes entre à frottement un petit collimateur composé d'une lentille et d'un réticule (*fig.* 21, *Pl. III*) : le réticule placé à peu près dans le plan du limbe, la lentille en arrière, à 7 centimètres environ vers le centre du cercle horizontal, de sorte que les trois collimateurs tournent leurs objectifs du côté de l'axe général de l'appareil; leurs axes de figure sont à fort peu près dans un même plan horizontal.

Chaque petit limbe porte une alidade au centre de laquelle une bonnette mobile fixe l'appareil polariseur tourmaline ou prisme de Nicol.

Au centre du grand cercle horizontal s'élève une pièce assez compliquée (*fig.* 20, *Pl. III*), destinée à soutenir et à régler la surface réfléchissante; c'est un petit limbe vertical L, porté sur un chariot qui peut avancer ou reculer horizontalement, guidé par une coulisse; le plan de ce limbe peut en outre basculer autour d'un axe horizontal D à l'aide d'un levier à vis B; enfin tout le système tourne autour de l'axe général de l'instrument.

105. On voit par ce qui précède que dans la construction de cet appareil tous *les retournements* possibles ont été ménagés; c'est qu'en effet une foule de vérifications importantes s'obtiennent sans peine quand ces conditions sont remplies; aussi en ai-je tiré un grand parti dans l'étude des diverses méthodes de mesures exposées plus haut; après beaucoup d'essais, je me suis arrêté, non pas aux méthodes les plus simples, mais à celles qui exigent le moins de dispositions inaccoutumées dans les instruments de ce genre. On peut remarquer en effet que les réglages indiqués s'appliquent à un goniomètre quelconque et ne demandent aucun des retournements que je m'étais imposés dans la construction de mon appareil.

106. Il suffira maintenant de quelques mots pour expliquer les divers réglages.

1° *Direction des axes optiques dans le plan de l'axe général de l'instrument.*

La croisée des fils du réticule est à fort peu près au centre de chaque collimateur; l'axe optique se déplace par de petits mouvements de l'objectif, ainsi que le permet une disposition très-simple. Cette direction n'a nul besoin d'être rigoureusement réglée; un des moyens d'y parvenir consiste à projeter l'ombre solaire du réticule sur une lame de verre dépolie, placée exactement dans le plan de l'axe général; en examinant l'ombre sur diverses positions de la lame, on arrive d'abord à ajuster la lame, puis à vérifier la condition cherchée.

2° *Réglage des axes optiques dans un même plan.*

Grâce à l'existence de trois collimateurs sur le même appareil, l'opération de réglage indiquée plus haut est simplifiée puisqu'on n'a pas besoin d'un collimateur auxiliaire étranger à l'instrument.

3° *Réglage des appareils de polarisation.*

La même remarque s'applique ici au réglage des prismes de Nicol; le troisième collimateur fournit le prisme auxiliaire.

Je ferai remarquer en passant que les dimensions des petits limbes verticaux sont calculées de telle sorte qu'ils ne se gênent nullement dans leurs mouvements, aussi peuvent-ils être mis en *opposition* ou en *conjonction*, comme on dit en astronomie; de là des vérifications de réglage sur lesquelles je n'insisterai pas.

4° *Réglage de la surface réfléchissante.*

Le cristal à essayer est collé avec un peu de cire molle sur le limbe vertical du centre; il ne repose pas directement sur la surface de ce limbe, mais sur une lame métallique maintenue par trois vis avec ressorts, de telle sorte qu'on peut rendre la surface réfléchissante exactement

normale à l'axe de rotation de ce limbe. A cet effet on projette l'ombre solaire du réticule sur un écran fixe et on tourne les vis jusqu'à ce que l'image reste fixe quand on tourne le cristal dans tous les azimuts.

Le reste du réglage ne présente plus de difficultés.

Mesures effectuées avec cet appareil.

107. Quoique j'aie effectué un grand nombre de mesures avec cet appareil, je n'en citerai que quelques-unes; la discussion et l'essai des méthodes précédemment décrites m'ont occupé longtemps, et je ne suis parvenu que depuis une époque assez récente à ce système si complet et si simple d'observations systématiques. Beaucoup des mesures effectuées avant cette époque sont entachées d'erreurs que je n'avais pas alors aperçues ou du moins éliminées avec certitude. Je me bornerai donc à un petit nombre d'exemples, me réservant plus tard de donner un tableau complet de vérifications expérimentales.

108. Les mesures suivantes portent sur quelques cas simples, mais caractéristiques ; les substances choisies sont le spath d'Islande et le soufre; la surface réfléchissante était pour l'un une face de clivage récemment obtenue, pour l'autre une face de l'octaèdre. Je ne dirai rien des milieux isotropes, qui ont été si souvent étudiés.

Comme il est impossible d'embrasser tous les cas, même en se bornant à une seule surface réfléchissante, on va choisir comme types les phénomènes suivants :

1° Phénomènes sous l'incidence rasante;

2° Sous l'incidence de polarisation complète;

3° Sous l'incidence de 45 degrés environ ;

4° Sous l'incidence normale.

Et ainsi de même pour divers azimuts, ou au moins pour deux azimuts rectangulaires convenablement choisis.

Le premier groupe ne donne lieu à aucune mesure intéressante au point de vue de la polarisation.

Incidence de polarisation complète.

109. Il y a trois méthodes pour déterminer cet angle. On cherche l'incidence qui éteint la lumière réfléchie :

1° En se servant d'un polariseur seul ;

2° En se servant d'un analyseur seul ;

3° Enfin, on peut employer à la fois les deux appareils en se fondant sur ce que sous cette incidence l'azimut de polarisation du rayon réfléchi est indépendant de l'azimut de polarisation incident. On cherche pratiquement cette incidence par la condition que la frange *pivote* autour du réticule quand on déplace le polariseur ou l'analyseur.

Sur diverses faces de clivage de spath d'Islande, le plan d'incidence étant la section principale, j'ai trouvé pour l'angle de polarisation complète :

57°20′,8,	moyenne de	12	observations très-concordantes.
57°22′ $\frac{1}{2}$	»	10	»
57°17′	»	10	»
57°16′	»	16	»

Théoriquement on calcule (1) 57°22′ ; la vérification est donc très-satisfaisante.

En choisissant comme plan d'incidence le plan perpendiculaire, j'ai obtenu

$$59°44' \quad \text{et} \quad 59°50'.$$

Théoriquement ou trouve 59° 50′.

Ici il y a un contrôle de plus, car le plan de polarisation du rayon réfléchi ne coïncide pas avec le plan d'incidence. J'ai observé qu'il est dévié de 2°27′ $\frac{1}{2}$; le calcul donne 2°32′.

De plus, l'azimut de polarisation incidente qui éteint complétement le rayon réfléchi n'est pas exactement 90 degrés. La déviation observée est 2°25 $\frac{1}{2}$. Théoriquement elle devrait être la même que précédemment et égale à 2°32′.

Le contrôle est donc encore très-satisfaisant.

---

(1) En prenant comme indices les valeurs de Rudberg pour la raie D.

110. J'avais fait plusieurs séries de déterminations d'angles de polarisation complète dans divers azimuts de réflexion sur des lames de clivage du spath; mais comme elles remontent à une époque assez ancienne, elles ne présentent pas les vérifications qui assureraient de leur validité; je ne les citerai pas. Mais je donnerai une série complète de semblables mesures effectuées sur une face de l'octaèdre du soufre. Les valeurs théoriques ne sont pas calculées parce que les trois indices principaux de cette substance que j'ai déterminés n'étant pas à l'abri de toute discussion, je n'ai pas voulu entreprendre inutilement des calculs numériques fort laborieux; mais ces mesures, outre l'intérêt qui s'attache à un cristal du système le plus général, offrent un intérêt particulier, à savoir une nouvelle vérification du théorème énoncé au n° 73. La vérification indiquée plus haut est indépendante des mesures; celle qui suit dépend, au contraire, des valeurs numériques trouvées et va, par conséquent, donner une idée de l'approximation qu'on peut attendre de ces mesures. Ainsi, c'est un contrôle des méthodes de mesure autant qu'une vérification du théorème.

En effet, d'après cette proposition on conclut aisément que dans la formule $\operatorname{tang}(\omega - \zeta) = k \operatorname{tang}(\alpha - \xi)$, ζ et ξ se changent mutuellement l'un en l'autre pour des azimuts de réflexion distants de 180 degrés, l'incidence restant la même.

AZIMUT de réflexion Z	I	ξ	ζ	AZIMUT de réflexion Z_1	I_1	ξ_1	ζ_1	DIFFÉRENCES. I	ξ	ζ
0°	63°.26′	−2.11′	−1′ 39′	180°	63°.26′	−1.40′	−2′. 6′	0′	5′	1′
30	62.19	−1.26	0.14	210	62.39	−0.14	−1.16	−10	10	0
60	62.33	0.26	1.52	240	62.33	1.52	0.27	0	− 1	0
90	63.39	1.12	2.47	270	63.49	2.56	1.17	−10	− 5	9
120	64.58	0.17	1.27	300	64.45	1.28	0.23	+13	6	1
150	64.45	−1.23	−0.53	330	64.38	−0.51	−1.20	+ 7	3	−2
180	63.26	−1.40	−2. 6	360	63.26	−2.11	−1.39	0	1	5

L'influence de la polarisation elliptique se fait sentir dans la mesure des incidences qui perdent une partie de leur précision, puisque la divergence s'élève une fois jusqu'à 13′; chacun des nombres I est la moyenne de douze observations.

Les angles ξ et ζ sont beaucoup plus concordants : chacun d'eux est la moyenne de huit observations.

Pour achever de déterminer l'orientation cristallographique des plans de réflexion, il suffira de dire que l'arête de la base de l'octaèdre est normale au plan d'incidence quand l'azimut Z = 138° 55′.

Sur tous les limbes, les angles positifs sont comptés dans le sens des aiguilles d'une montre, l'observateur étant situé à l'extérieur de l'appareil (*voir fig.* 19, *Pl. III*).

Réflexion sous l'angle de 45 *degrés.*

111. A l'aide d'un grand nombre d'observations sur une lame de clivage de spath, j'ai calculé les trois coefficients ξ, ζ et *k* de la formule

$$\text{tang } tg\,(\alpha - \xi) = k\,(\text{tang}\,\omega - \zeta)$$

pour divers azimuts. La symétrie de la section principale montre qu'on peut se borner à considérer les azimuts compris entre 0 et 90 degrés. Mais les observations ont été faites

et calculées avant que j'aie découvert la proposition n° 73, de sorte qu'on jugera de l'approximation de ces mesures en comparant les azimuts symétriques par rapport à la section principale; on verra qu'elles sont un peu moins bonnes que les précédentes, mais elles ont pour moi un intérêt assez grand; elles ont été corrigées de l'erreur due aux prismes de Nicol à l'aide d'une formule empirique à une époque où je n'avais pas encore aperçu la cause de ces erreurs ni le moyen de les éliminer; en tout cas, ces mesures donnent une idée très-précise de la variation des déviations ξ et ζ avec l'azimut.

Z	ζ	ξ	arc tang k	Z	ζ	ξ	arc tang k
0°	0° ′	0° ′	16°.30′	180°	0° ′	0° ′	16°.47′
20	—2.43	—1.20	17.15	160	1.35	2.20	17.15
40	—3.55	—2.30	18.40	140	2.13	3.49	18.30
60	—3.52	—2.15	20.10	120	1.50	3.51	20. 5
80	—2.22	—0.17	21.15	100	+0. 7	+2.12	21.15

Le nombre des observations était de 306.

Je n'ai calculé théoriquement dans cette série que la valeur de arc tang k pour la section principale; j'ai trouvé 16° 36′. La moyenne entre 16° 30′ et 16° 47′, valeurs observées, donne 16° 38′ $\frac{1}{2}$: la concordance ne laisse rien à désirer.

112. J'ai effectué les mesures analogues à peu près à la même époque sur une face de l'octaèdre du soufre; les calculs ont été obtenus de la même manière et ont conduit au tableau suivant, résumé de 204 observations.

Les azimuts principaux font avec le plan d'incidence et sa normale des angles qui peuvent dépasser 5 degrés, ce qui montre l'énergie biréfringente du soufre.

AZIMUT de réflexion Z	ζ	ξ	arc tang k	AZIMUT de réflexion Z	ζ	ξ	arc tang k
0°	−4. 0′	−3.25′	22.45′	180°	−3.20′	−3.55′	22.45′
30	+1. 0	+1.30	21.45	210	+1.30	+1.15	21.45
60.	+3.40	+5. 5	23.20	240	+5 15	+3.55	23.25
90	+4	+5. 5	27	270	+5.15	+4 5	27
120	−1.35	−0.58	28.30	300	−0.59	−1.41	28.33
150	−5.10	−5.20	26	330	−5.10	−5. 5	26
180	−3.20	−3.55	22.45	360	−4	−3.25	22.45

A l'azimut 10 degrés, l'arête de base de l'octaèdre est normale au plan d'incidence.

La concordance est encore ici bien satisfaisante, surtout si l'on songe combien le soufre est difficile à manier, combien sa surface est altérable, et quelles incertitudes cause la lumière elliptique produite par la réflexion.

113. J'ajouterai quelques remarques sur la manière de calculer ces constantes ξ, ζ, k. Les valeurs de ω et α, telles que l'observation les donne, satisfont à la relation générale d'homographie

$$A \tan\omega \tan\alpha + B \tan\omega + C \tan\alpha + D = 0.$$

On a vu comment de cette formule on déduit la relation

$$\tan(\alpha - \xi) = k \tan(\alpha - \zeta).$$

Pour calculer ces azimuts principaux ξ, ζ, il suffirait de déterminer le rapport des coefficients A, B, C, D à l'aide de trois systèmes d'observations. Mais le calcul direct et rigoureux est très-long, aussi vaut-il mieux prendre une méthode graphique rapide, et ensuite achever le calcul par approximations successives.

La méthode graphique suivante m'a rendu de grands services.

On trace sur une feuille de papier quadrillé à une échelle

aussi grande que possible une série de courbes (*fig.* 22, *Pl. III*),

$$\operatorname{tang} y = \operatorname{tang} \varphi \operatorname{tang} x.$$

En donnant à φ les valeurs 90, 89, 88 degrés,..., 46, 45, 44 degrés,..., 3, 2, 1 degrés, on limite ces courbes à un carré dont le côté représente 90 degrés. Elles s'épanouissent en partant du sommet $x = 0, y = 0$, et vont converger au sommet opposé.

On applique sur ce tableau une feuille d'un papier transparent, et on marque par abscisses et ordonnées les nombres observés; on fait, en outre, un point de repère sur cette feuille, par exemple $x = 45$ degrés, $y = 45$ degrés, puis on déplace la feuille parallèlement à elle-même, jusqu'à ce que la série des points observés coïncide avec une des courbes tracées, ou avec une ligne fictive intermédiaire; le numéro d'ordre de la courbe donne à 10 ou 15 minutes près la valeur de φ.

La variation de l'abscisse et de l'ordonnée du point de repère définit les valeurs de ξ et ζ à 5 ou 6 minutes près. De plus, on aperçoit d'un seul coup d'œil les observations à rejeter et celles qu'on peut prendre pour base d'un calcul rigoureux.

114. On achève avec une règle à calcul particulière : les logarithmes des tangentes trigonométriques des arcs compris entre 45 degrés et $0^{\circ}\,30'$ y sont tracés; avec une règle de 75 centimètres de longueur, l'approximation ne s'abaisse pas au-dessous de 1 minute; on peut donc effectuer sans aucune peine toutes les opérations de la forme

$$\operatorname{tang}(\alpha - \zeta) = k \operatorname{tang}(\omega - \xi).$$

En différentiant cette relation, on obtient aisément une formule linéaire qui peut servir au calcul des approximations successives, à la condition de ne pas prendre pour α et ω d'angles dont la tangente trigonométrique soit trop grande ou trop petite.

Telle est la méthode à suivre dans le cas où l'on veut utiliser une série d'observations quelconques; en général, il vaut mieux définir les trois coefficients ξ, ζ, k par trois systèmes de valeurs convenablement espacées, choisir, par exemple, les systèmes correspondants à

$$\omega = 0, \quad \omega = 45 \text{ degrés}, \quad \omega = 90 \text{ degrés},$$

et y joindre comme vérification $\omega = 135$ degrés. Dès lors le tableau de courbes n'est plus aussi utile, parce que la détermination de ξ et ζ, généralement très-petits, s'obtient par l'intersection de deux lignes droites, dégénérescence de la courbe $\operatorname{tang} \gamma = \operatorname{tang} \varphi \operatorname{tang} \gamma$ aux environs de ses points d'inflexion $\gamma = 0, x = 0; \gamma = 90$ degrés, $x = 90$ degrés. Mais la règle à calcul conserve toujours son utilité.

Il est à peine utile de faire remarquer que ces constructions et ces calculs contrôlent et vérifient la proposition du n° 46, à savoir que les plans de polarisation des rayons incident et réfléchi forment deux faisceaux homographiques.

Réflexion sous l'incidence normale.

115. Le phénomène de la déviation du plan de polarisation sous l'incidence normale est trop connu pour que j'insiste longuement sur sa description. On sait que si l'on prend pour axes de coordonnées sur la surface cristalline les deux directions rectangulaires des vibrations réfractées correspondant au rayon incident normal, on obtient la formule

$$\operatorname{tang} \alpha = \operatorname{tang} \omega \, \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \cdot \frac{n_2 + 1}{n_2 - 1},$$

dans laquelle ω est l'azimut de polarisation incidente, et α l'azimut de polarisation réfléchie.

Cette expression, qui est de la forme

$$\operatorname{tang} \alpha = h \operatorname{tang} \omega,$$

peut être transformée en cette autre

$$\operatorname{tang}(\omega - \alpha) = \frac{1 - h}{2\sqrt{h}} \sin 2\varphi,$$

en posant

$$\operatorname{tang}\varphi = \sqrt{h}\operatorname{tang}\omega;$$

d'où l'on conclut la *loi de déviation* du plan de polarisation réfléchi. Les écarts extrêmes sont donnés par la formule $\pm\frac{1-h}{2\sqrt{h}}$.

La disposition très-simple indiquée (*fig.* 17 et 18, *Pl. II*) permet de réaliser aisément les mesures.

Un rayon polarisé dans le plan d'incidence se réfléchit sur une lame de crown-glass sous l'angle de 45 degrés environ : le rayon se réfléchit normalement sur la surface cristalline choisie; il revient, traverse la lame et est analysé par un prisme de Nicol placé sur un petit cercle divisé. La surface cristalline est également posée sur un limbe gradué. Le reste se comprend aisément. Les déviations observées ont été altérées par le passage du rayon réfléchi à travers la lame; mais on les corrige aisément en substituant au rayon réfléchi sur la face cristalline un rayon directement polarisé dont on fait varier l'azimut.

116. Je citerai seulement les résultats que j'ai obtenus.

Pour le spath j'ai trouvé $\pm 3^\circ 17'$; la théorie donne $\pm 3^\circ 18'$. J'ai contrôlé encore cette valeur $3^\circ 18'$ en déterminant directement les indices n_1, n_2 à l'aide de trois prismes en spath, dont l'une des faces était un clivage naturel. En opérant la réfraction *sous l'incidence normale*, j'ai obtenu pour la raie D

$$n_1 = \begin{cases} 1,6595 \\ 1,6585 \\ 1,6581 \end{cases} \qquad n_2 = \begin{cases} 1,5677 \\ 1,5661 \\ 1,5664 \end{cases}$$

$$\text{Moyenne } n_1 = 1,6588 \qquad \text{Moyenne } n_2 = 1,5668$$

En substituant ces valeurs dans la formule, on trouve $3^\circ 18'$.

Pour le soufre, face de l'octaèdre, j'ai effectué la même série d'opérations. La dérivation observée $= \pm 3^\circ 41'$. A

l'aide de quatre prismes en soufre, j'ai déterminé les deux indices correspondants :

$$n_1 = \begin{cases} 1,9954 \\ 2,0064 \\ 2,0050 \\ 2,0070 \end{cases} \qquad n_2 = \begin{cases} 2,2044 \\ 2,2172 \\ 2,2187 \\ 2,2110 \end{cases}$$

Moyenne $n_1 = 2,0035$ Moyenne $n_2 = 2,2128$

d'où l'on déduit $\pm 3°48'$.

C'est la seule *comparaison numérique* que j'aie obtenue, pour le soufre, entre les phénomènes de réflexion et ceux de réfraction (1).

Description de quelques organes cinématiques destinés à vérifier ou à représenter quelques lois de la réflexion de la lumière polarisée.

117. *Appareil de mesures.* — On peut avec l'appareil décrit plus haut vérifier synthétiquement les lois géométriques fondamentales de la réflexion de la lumière polarisée.

1° *Milieux isotropes.* — On a vu au n° 42 que dans ce cas simple les trois plans de normalisation se coupent suivant une même droite perpendiculaire au rayon réfracté : une disposition cinématique très-simple permet de donner aux prismes de Nicol de mon appareil les mouvements simultanés définis par cette proposition.

En effet, les petits limbes verticaux L, L′, L″, peuvent tourner autour de leur axe de figure : un arc métallique E,

(1) J'ai éprouvé beaucoup de difficultés à mesurer les indices principaux du soufre. Je crains d'ailleurs que, pour un corps aussi réfringent et aussi biréfringent, la forme admise pour la surface d'onde lumineuse ne soit pas à l'abri de toute discussion. Je donnerai néanmoins ici les nombres que j'ai obtenus pour la raie D en appliquant les calculs ordinaires; mais je me réserve de revenir sur ce point :

1,958 2,038 2,240

E′, E″, lié à leur mouvement, définit matériellement un plan passant par le rayon correspondant. L'arc métallique E″ figurant le plan de normalisation réfracté porte une tige rigide E″T normale à la direction du rayon; cette tige, à l'aide de pinces à ressorts, s'appuie toujours sur les deux autres arcs, de sorte que son mouvement entraîne le mouvement des deux autres arcs : ces arcs, de forme semi-circulaire, sont travaillés avec soin de façon que leur bord soit aussi plan que possible : on a tenu compte de l'épaisseur de la tige directrice.

118. Si l'on dispose au centre du cercle une surface réfléchissante, et qu'on dirige l'axe des collimateurs suivant les rayons incident, réfléchi et réfracté, la disposition cinématique adoptée permettra de diriger les sections principales des prismes de Nicol, de telle sorte que les rayons réfléchis et réfractés soient constamment éteints quelle que soit la polarisation incidente. Je n'insiste pas sur les conditions de réglage qui s'offrent d'elles-mêmes après tout ce qui a été dit à ce sujet. Mais il est nécessaire d'ajouter que pour que le rayon réfracté soit éteint dans toutes les positions, il faut que la réfraction à la seconde surface ne modifie pas l'azimut de polarisation produit par la réfraction à la première surface; donc la seconde surface doit être normale au rayon réfracté; par suite, la surface réfléchissante doit être la face d'un prisme d'angle convenable.

Le phénomène est assez net pour qu'on puisse, dans le cas où l'on opère avec une seule surface réfléchissante, déterminer le rayon réfracté, par suite l'indice de réfraction à l'aide de phénomènes de pure réflexion. En effet, les rayons incident et réfléchi étant réglés, on détermine la position du troisième collimateur par la condition d'extinction dans tous les azimuts de polarisation incidents : on obtient ainsi la direction du rayon réfracté.

On obtient même très-exactement le double de l'angle de réfraction en remarquant que *les plans de polarisation*

des rayons incident et réfléchi se coupent suivant une droite normale au symétrique du rayon réfracté.

119. 2° *Milieux cristallisés.* — La détermination de l'indice de réfraction des milieux isotropes m'a réussi assez bien avec le dispositif précédent pour que j'aie songé à déterminer directement les trois constantes ξ, ζ, k des milieux cristallisés : on voit en effet que le mécanisme peut, même dans le cas le plus général des cristaux, guider la position relative des prismes de Nicol incident et réfléchi, de telle sorte que le rayon réfléchi soit constamment éteint ; car la loi $\operatorname{tang}(\alpha - \xi) = k \operatorname{tang}(\omega - \zeta)$ des milieux cristallisés ne diffère de la loi correspondante des milieux isotropes $\operatorname{tang}\alpha' = h \operatorname{tang}\omega'$ que par la déviation de l'origine des azimuts α', α, ω' ; donc, si on fait subir aux prismes de Nicol les déviations ξ et ζ et qu'on donne au collimateur réfracté la position définie par l'angle auxiliaire r,

$$k = \frac{\operatorname{tang}(i + r)}{\operatorname{tang}(i - r)},$$

la condition d'extinction constante du rayon réfléchi sera obtenue.

J'ai trouvé plusieurs méthodes assez simples pour opérer cette détermination directe de ξ, ζ et k : malheureusement la précision des organes cinématiques est assez limitée, et comme les angles ξ et ζ sont très-petits en général, les flexions inévitables de la tige directrice introduisent des erreurs assez graves et difficiles à éliminer : je ne parlerai donc pas de ces méthodes. Mais si l'on se borne à demander à l'appareil, non plus des déterminations directes, mais de simples vérifications de valeurs déjà calculées, l'emploi de ce dispositif est satisfaisant.

Appareil de démonstration.

120. On a vu que dans les milieux isotropes la loi d'orientation simultanée des plans de polarisation des rayons inci-

dent, réfléchi et réfracté était exprimée analytiquement par la formule

$$\frac{\text{tang}\,\omega}{\cos(i-r)} = \frac{\text{tang}\,\beta}{\cos(i+r)} = \frac{\text{tang}\,\gamma}{1},$$

loi qu'on peut énoncer ainsi (n° 40) :

Les tangentes trigonométrique des angles que font les plans de polarisation des trois rayons avec le plan d'incidence sont respectivement proportionnelles aux cosinus que fait chacun des rayons avec le rayon réfracté.

Or, il existe un organe cinématique nommé *joint universel* ou *joint hollandais*, ou encore *croisillon*, qui permet de transmettre un mouvement de rotation d'un axe à un autre axe incliné sur le premier, mais situé dans le même plan. Ce petit appareil est représenté *fig.* 24, *Pl. III.* On démontre aisément que les déplacements angulaires correspondants θ, θ' de ces deux axes sont liés par la relation

$$\frac{\text{tang}\,\theta}{\text{tang}\,\theta'} = \cos V,$$

V étant l'angle des deux axes.

On en conclut que si l'on a deux axes faisant entre eux l'angle $(i+r)$ et qu'on les lie par un croisillon, leurs déplacements angulaires correspondants seront identiques à ceux des plans de polarisation des rayons incident et réfracté, définis respectivement par les angles i et r. De même, si on lie le second axe, celui qui représente le rayon réfracté, par un croisillon faisant avec lui l'angle $(i-r)$ et avec le premier l'angle $2i$, on complétera la réalisation cinématique de la loi de Fresnel en déterminant la position du plan de polarisation du rayon réfléchi.

On peut, à l'aide de ce petit appareil, suivre toutes les lois des milieux isotropes : des articulations rigides peuvent aisément lier les axes suivant la loi du sinus (*voir fig.* 25 et 26, *Pl. III*), en sorte qu'on résume en un or-

gane cinématique très-simple les lois de la réflexion et de la réfraction de la lumière.

C'est, je crois, un bon appareil de démonstration.

Toutes les remarques énoncées dans les nos 41, 42, 43, 44 deviennent évidentes à la simple inspection de ce petit appareil.

SUR LES PHOSPHURES MÉTALLIQUES;

PAR M. PIERRE VIGIER (1).

Phosphure de sodium.

Quand on chauffe ensemble du phosphore et du sodium dans du gaz hydrogène ou azote, ces deux corps se combinent énergiquement avec production de chaleur et de lumière en formant du phosphure de sodium.

Ce composé n'a jamais été regardé par les chimistes comme un composé défini. Sa rapide altération à l'air et les projections auxquelles on est exposé pendant la réaction ont rendu ce procédé impraticable.

Pour se rendre maître de la réaction il s'agissait de trouver un liquide propre à dissoudre le phosphore et bouillant à une température supérieure à la fusion du sodium. L'huile de naphte et les huiles de houille m'ont paru remplir ces conditions; seulement elles doivent être débarrassées de tous les corps oxygénés qu'elles contiennent par une rectification au moyen du sodium.

Cette rectification consiste à laisser séjourner pendant

(1) Dans le numéro d'octobre 1866 des *Annales de Chimie et de Physique*, t. IX, p. 162, M. B. Renault a fait paraître un article sur les combinaisons phosphorées du zinc, où l'on voit qu'il n'avait pas connaissance de la Thèse que M. P.-V. Vigier a soutenue devant l'École de Pharmacie de Paris, le 28 décembre 1861. Ce travail n'ayant paru dans aucun Recueil scientifique, nous le publions aujourd'hui.

quelques jours, sur des petits morceaux de sodium, la partie de ces carbures d'hydrogène liquides qui bout entre 110 et 130 degrés, et à la distiller sur du sodium en ayant soin de ne pas pousser trop loin la distillation.

Pour préparer le phosphure de sodium, on verse cette huile de naphte rectifiée dans une cornue tubulée munie de son récipient, on introduit un morceau de phosphore et un globule de sodium bien brillant, par conséquent récemment fondu; un courant d'hydrogène très-sec est maintenu pendant tout le cours de l'opération. On chauffe, et dès que le sodium entre en fusion, les deux corps se combinent en produisant une légère lueur et une chaleur telle, que le liquide distille rapidement. On voit immédiatement une masse poreuse noirâtre surnager et tomber peu à peu au fond de la cornue. La distillation continue, et après l'huile de naphte, c'est l'excès de phosphore qui passe dans le récipient. La cornue contient alors du phosphure de sodium en globules boursouflés d'une couleur bleuâtre irisée. En s'arrêtant en ce moment de l'opération, on a le phosphure de sodium peu agrégé; si l'on veut au contraire l'obtenir fondu, on chauffe jusqu'à la fusion du verre. Dans cet état il est d'une couleur jaune-verdâtre et se contracte par le refroidissement.

Le procédé que je viens d'indiquer est la modification de celui que j'ai publié dans le *Bulletin de la Société Chimique* du mois de février dernier. Je n'opérais pas alors dans l'hydrogène; dès que le phosphure était formé dans le toluène (hydrogène carboné liquide bouillant de 110 à 115 degrés), je l'écrasais avec une baguette de verre et traitais la poudre noire par le sulfure de carbone. Après plusieurs décantations pour enlever le phosphore et le toluène en excès, je desséchais au bain-marie dans un courant d'hydrogène; mais cette méthode ne me donnait pas un produit pur. Ce phosphure noir pulvérulent, mis en présence de l'éther iodhydrique pour former des radicaux

phosphoriques, donna de l'iodure de tétréthylphosphonium contenant une petite quantité du toluène employé auparavant. J'essayai alors la dessiccation à une plus haute température; mais le phosphure s'enflamma dans la cornue et laissa un résidu composé de phosphate de soude et de charbon. Mis au contact de l'eau, ce phosphure se transformait violemment en hydrogène phosphoré non inflammable PhH^3, en hydrogène phosphoré inflammable PhH^2, en hydrogène phosphoré solide Ph^2H, laissant en même temps de la soude, du phosphate de soude et du charbon. En contact avec les acides, l'oxygène et le chlore, il s'enflammait en laissant aussi un dépôt de charbon.

Ce charbon provenait évidemment du toluène; mais comment cet hydrogène carboné se trouvait-il dans ce phosphure? Le phosphate de soude formé par les produits de la combustion qui s'était faite dans de l'acide carbonique m'accusa la présence de l'oxygène. Puisque le toluène était pur, l'oxygène ne pouvait provenir que de l'air ambiant; en effet, en opérant dans de l'hydrogène, je n'eus plus de décomposition et j'obtins du phosphure de sodium pur.

Je cherchai ensuite quel rôle jouait l'oxygène dans le cours de l'expérience, quel était le produit incompatible auquel il donnait naissance. Au bout de quelque temps je vis dans tous mes ballons, contenant du phosphure et du toluène, une pellicule jaune, pâteuse, d'une odeur nauséabonde. Ce nouveau produit était insoluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, soluble dans l'eau en la rendant laiteuse, donnant, à la distillation à une température de 150 degrés environ, un produit fixe et un carbure d'hydrogène. Diverses réactions me démontrèrent que ce corps était une combinaison d'acide phosphatique et de toluène. Cet acide phosphatique provenait de la combinaison lente de l'oxygène de l'air contenu dans le ballon avec le phosphore dissous dans le toluène. Ce composé se formait en quan-

tité d'autant plus grande que, dans la préparation du phosphure de sodium, il y avait un plus grand excès de phosphore dans la liqueur et qu'on la tenait plus longtemps en ébullition. Ainsi, quand au lieu de décanter on laisse refroidir le liquide dans la cornue ou le ballon, on voit le phosphure se déposer, le phosphore cristalliser et la combinaison de toluène et d'acide phosphatique, qui n'est probablement qu'un mélange de ces deux corps, couvrir la surface du liquide d'une pellicule jaune et épaisse.

On évitera donc toujours la présence de corps étrangers dans le phosphure en faisant passer pendant l'opération un courant d'hydrogène sec et pur, et en se servant d'appareils bien lutés.

Le phosphure de sodium est un corps jaune-verdâtre, amorphe, fondant à 450 degrés environ, inaltérable à une température plus élevée, se décomposant dans l'air humide en faisant entendre des pétillements successifs causés par l'hydrogène phosphoré PhH^3 qui s'enflamme. Il se conserve dans l'air, l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique secs, dans le sulfure de carbone; mais il vaut mieux le conserver comme le sodium dans l'huile de naphte. Au contact de l'eau, il se décompose rapidement en donnant naissance à de la soude et aux trois hydrogènes phosphorés PhH^3 gazeux, PhH^3 liquide qui s'enflamme à l'air et Ph^2H solide qui reste dans l'eau; quoique plus dense que l'eau, le phosphure remonte à la surface de ce liquide soutenu par les bulles de gaz qui se dégagent. Les acides réagissent sur ce phosphure avec une telle violence, qu'il y a inflammation et projection de matière.

Chauffé dans un courant d'air sec ou d'oxygène, il brûle et laisse pour résidu du phosphate de soude; mais ce dernier sel entoure si bien le globule de phosphure, qu'il le préserve de la combustion complète.

Le chlore, sous l'influence de la chaleur, le transforme en perchlorure de phosphore et chlorure de sodium. Ce

dernier sel entoure aussi le phosphure non attaqué; mais comme dans cette réaction il se produit un corps volatil, en chauffant plus fortement on arrive à ne laisser dans la cornue que du chlorure de sodium. Cette expérience est très-simple et m'a servi pour faire l'analyse du phosphure de sodium.

Analyse du phosphure de sodium. — On fait passer dans une petite cornue un courant d'acide carbonique pur et sec. (On ne peut pas employer l'hydrogène, parce que la combinaison du chlore avec le phosphore occasionnerait celle du chlore et de l'hydrogène et l'appareil serait mis en pièces.) Quand la cornue est remplie d'acide carbonique, on la bouche et on la pèse. On jette dedans un morceau de phosphure de sodium fondu. On chauffe légèrement en maintenant le courant d'acide carbonique afin d'expulser la goutte de toluène qui mouillait le phosphure. On pèse de nouveau; l'excédant que l'on a sur la première pesée donne le poids du phosphure. Un récipient contenant de l'eau distillée est adapté à la cornue, et l'on fait arriver un courant de chlore sec : il y a production de perchlorure de phosphore et de chlorure de sodium. Au moyen d'une lampe à gaz on achève la réaction, en ayant soin de chauffer la voûte et le col de la cornue pour faire passer le perchlorure de phosphore dans le récipient contenant l'eau distillée.

La liqueur du récipient est évaporée jusqu'à ce qu'elle ne contienne plus d'acide chlorhydrique. L'acide phosphorique restant est versé dans un creuset de platine taré à l'avance et contenant 1 gramme de nitrate de plomb. On calcine, on pèse, et l'excès de poids du creuset, moins 0,673, quantité d'oxyde de plomb contenu dans 1 gramme de nitrate, représente le poids d'acide phosphorique, duquel on déduit celui du phosphore qui existait dans le phosphure de sodium.

Quant au chlorure de sodium resté dans la cornue, il est

dissous, refondu dans un creuset de platine et pesé : de son poids on déduit celui du sodium qui existait dans le phosphure.

J'ai fait plusieurs analyses de ce corps, et toutes m'ont donné les mêmes résultats; je n'en citerai donc qu'une seule ici.

L'équivalent du sodium étant 23, celui du phosphore 31 :

Phosphure de sodium employé.....	0,220
Chlorure de sodium obtenu ClNa....	0,181

d'où l'on déduit :

Sodium Na.....	0,071205

soit, pour 100, 32,36 de sodium qui conduit au rapport 14,06.

D'autre part :

Acide phosphorique obtenu PhO^5....	0,330

d'où l'on déduit :

Phosphore Ph...	0,1440

soit, pour 100, 65,49 de phosphore qui conduit au rapport 21,1.

Les nombres 14,06 et 21,1, réduits à leur plus simple expression, sont entre eux :: 2 : 3.

La formule du phosphure de sodium est donc Na^2Ph^3.

En partant de cette composition Na^2Ph^3, on trouve par ce calcul que 0,220 de phosphure donne 0,185 de chlorure de sodium et 0,337 d'acide phosphorique : nombres qui donnent, pour 100, 33,081 de sodium et 66,919 de phosphore dont les rapports sont 14,4 et 21,6.

En comparant ces chiffres avec ceux de l'analyse, on voit bien que les premiers conduisent à la formule Na^2Ph^3.

Cette formule Na^2Ph^3 est bien inattendue, d'après ce qu'on connaît sur le phosphure de calcium, et ce n'est qu'après plusieurs analyses que je me suis rendu à l'évi-

dence. Dans d'autres essais, sans peser le phosphure, en cherchant simplement le rapport qui existait entre les deux corps combinés, j'ai toujours trouvé 1 de sodium et 1 $\frac{1}{2}$ de phosphore.

Puisque ce sel n'est composé que de phosphore et de sodium, j'ai cherché par la synthèse à avoir un contrôle certain de l'analyse; je fis l'expérience suivante. A un tube fermé contenant un peu d'huile de naphte, j'adaptai un bouchon traversé par deux petits tubes devant servir à un courant d'hydrogène; je fis la tare de cet appareil plein d'hydrogène; j'ajoutai ensuite dans le tube un globule de sodium, je pesai, et j'eus ainsi le poids du sodium que j'allais convertir en phosphure. Un morceau de phosphore introduit dans le tube compléta la préparation. Sous l'influence de la chaleur la combinaison s'effectua, l'huile de naphte et le phosphore en excès distillèrent : il ne resta dans le tube que le phosphure fondu. Connaissant le poids de l'appareil, celui du sodium, en pesant de nouveau, j'avais le poids du phosphore qui s'était combiné. Cette manière d'agir me donna toujours un poids trop fort pour le phosphore à cause de la difficulté de chasser toutes les vapeurs.

J'essayai une autre méthode : je fis entrer du phosphore et du sodium en combinaison par équivalents en me servant du petit tube dont je viens de parler; 1 équivalent de sodium, c'est-à-dire 0,23, étant mis en présence de 2 équivalents de phosphore, c'est-à-dire 0,62, une certaine quantité de phosphore distilla jusqu'à la fin de l'opération; en ne prenant que 1 $\frac{1}{2}$ équivalent de phosphore, c'est-à-dire 0,465, tout entra en combinaison.

Cette expérience me démontra que la formule Na^2Ph^3 représentait bien le phosphure de sodium le plus phosphoré et le plus fixe que l'on puisse obtenir. Donc, toutes les fois que le sodium se trouve chauffé dans un excès de phosphore, c'est le corps Na^2Ph^3 qui prend naissance.

Il était curieux de savoir si le phosphure de sodium préparé par voie directe avait la même composition et se trouvait être un corps défini contrairement à l'opinion générale. Pour obtenir ce phosphure, je mis du sodium et du phosphore dans une capsule en fer recouverte d'une cloche percée dans laquelle arrivait de l'acide carbonique pur et sec; dès que le sodium entra en fusion, la combinaison eut lieu et la réaction fut si vive, que la matière fut projetée contre les parois de la cloche. En versant de la benzine par l'ouverture de la cloche, j'ai pu retirer des fragments du phosphure en les préservant ainsi du contact de l'air. Ces morceaux de phosphure, très-agrégés, ne présentaient aucune tendance à la cristallisation; ils étaient d'une couleur verdâtre et n'avaient pas tous la même composition. Chauffés jusqu'à leur fusion, en présence du phosphore, ils donnaient le produit final Na^2Ph^3; mais ces expériences sont difficiles et dangereuses; le procédé par l'huile de naphte est certainement plus avantageux.

Le phosphore peut donner avec le sodium des corps moins phosphorés que Na^2Ph^3. Dans le petit tube dont il est question plus haut, en pesant par équivalents, il m'était facile de voir si les résultats étaient différents.

Ainsi 1 équivalent de sodium et 1 équivalent de phosphore donnèrent un phosphure qui, au lieu d'être verdâtre, se rapprochait du bleu foncé, présentant une masse fondue parfaitement homogène. Il se comportait avec les réactifs comme le précédent, seulement il produisait une moins grande quantité d'hydrogène phosphoré solide lorsqu'on le décomposait par l'eau.

En prenant 2 équivalents de sodium et 1 équivalent de phosphore, on a un produit boursouflé tout à fait bleuâtre irisé, réagissant de la même manière que les précédents et donnant au contact de l'eau un vif dégagement d'hydrogène phosphoré inflammable, sans laisser dans ce liquide de l'hydrogène phosphoré solide, propriété qui

ermet pas de le confondre avec Na^2Ph^3 qui en produit grande quantité.

n augmentant les proportions de sodium, c'est-à- en prenant 3 équivalents pour 1 de phosphore, on tient plus que des mélanges dans lesquels on aperçoit odium non attaqué. Comme on le voit, ces deux phos- res NaPh et Na^2Ph se sont formés parce qu'on a pris de peser le phosphore nécessaire à leur composition. n leur ajoutait encore du phosphore, ils passeraient deux à l'état de Na^2Ph^3.

ai tenté plusieurs autres essais pour produire du phos- re de sodium. Bien que quelques-uns aient été infruc- , je vais en rendre compte pour servir à l'histoire de ps. De même que le toluène et l'huile de naphte, les ènes carbonés liquides bouillant au-dessus de 100 de- uvent servir d'intermédiaire. Ainsi la naphtaline tout aussi bien quant à la réaction, mais il est plus de s'en débarrasser, parce qu'elle est trop peu vo- et cristallise trop facilement.

chloroforme traité par le sodium à 200 degrés dans be fermé n'est pas décomposé. J'ai cherché à utiliser propriété pour faire le phosphure, mais le métal n'a que se phosphurer à sa surface.

rqu'on chauffe du sodium et du phosphore dans la des Hollandais bromée $C^4H^4B^2$, elle est décompo- réaction a lieu avec une telle violence, que l'appa- t être brisé.

algame de sodium, traité directement par le phos- ans un tube fermé à un bout dans lequel passe un d'hydrogène, est attaqué lentement, le phosphore et le mercure distillent, on a pour résidu le phos- est le mercure qui, n'étant pas attaqué à l'état par le phosphore, sert de corps intermédiaire. phore rouge ne peut en aucune façon remplacer re en bâton dans la préparation du phosphure

de sodium. Il n'est attaqué par le sodium que lorsque de l'état rouge il est passé par la chaleur à l'état de phosphore ordinaire. De plus, il a une réaction acide, ce qui achève de le rendre impropre à cette expérience.

Préparation des phosphures d'hydrogène. — Quand on jette dans l'eau du phosphure de sodium, il y a production des trois hydrogènes phosphorés Ph^2H, PhH^2, PhH^3. Il est bien difficile d'expliquer l'équation de cette décomposition, et je n'ai pas pu donner la formule d'un phosphure alcalin d'après l'hydrogène phosphoré qu'il dégage au contact de l'eau. Le phosphure de calcium ou encore de chaux est, comme on le sait, un mélange de chaux, de phosphate de chaux et d'un peu de phosphure. On est obligé, pour se rendre compte de la composition de ce phosphure, de raisonner par analogie, d'après les phosphures d'hydrogène qu'il produit. J'ai vu, d'après mes expériences, qu'on devait apporter beaucoup de réserve pour assigner une formule à ce corps.

Quand, dans les cours de chimie, on veut montrer la production de l'hydrogène phosphoré inflammable à l'air, on jette un morceau de phosphure de calcium dans l'eau et l'hydrogène phosphoré s'enflamme à la surface du liquide en formant de larges couronnes de fumée caractéristiques. On peut très-bien se servir du phosphure de sodium dont la réaction avec l'eau est plus énergique, par conséquent plus brillante. Pour cette expérience, il n'est pas nécessaire d'obtenir du phosphure fondu, on peut le préparer en quelques minutes dans un tube fermé à un bout, comme cela est indiqué plus haut.

Quand on veut un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 avec le phosphure de calcium, on jette les morceaux de phosphure à travers un tube plongeant dans un ballon, contenant de l'acide chlorhydrique étendu et traversé par un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique; le phosphure tombe au fond du ballon et il ne se dégage

que de l'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3, car l'hydrogène phosphoré liquide PhH^2 est transformé par l'acide chlorhydrique en hydrogène phosphoré solide et gazeux. Si l'on veut obtenir l'hydrogène phosphoré liquide, au lieu d'acide chlorhydrique, on met de l'eau dans le ballon et un appareil réfrigérant propre à retenir ce liquide inflammable.

Pour opérer avec le phosphure de sodium, il faut faire subir une modification à l'appareil : il faut supprimer le tube plongeant dans le ballon, parce que le phosphure, soutenu par les bulles de gaz, ne tombe pas au fond du liquide, et le remplacer par une allonge recourbée et penchée et contenant le phosphure que l'on veut employer. En secouant l'allonge, le phosphure tombe dans l'eau ou l'acide chlorhydrique et se décompose.

Il restait encore à produire le phosphure de sodium en grande quantité. On y arrive facilement en ayant soin d'ajouter d'abord dans l'appareil une forte proportion de sodium et le phosphore ensuite, petit à petit, à mesure qu'il se combine. On distille seulement jusqu'à dessiccation, la fusion occasionnant la perte de la cornue.

Préparation des bases phosphorées. — M. Paul Thenard, en faisant passer du chlorure de méthyle sur du phosphure de calcium chauffé au rouge, a obtenu plusieurs corps parmi lesquels un liquide bouillant à une température assez élevée, inflammable et détonant à l'air, dont la formule est $(C^2H^3)^2Ph$, correspondant à celle du cacodyle.

MM. Cahours et Hofmann, en traitant le phosphure de sodium par l'éther méthyliodhydrique C^2H^3I, ont remarqué la formation de radicaux phosphorés analogues aux radicaux arséniés et antimoniés. Ainsi, ils ont reconnu l'existence de $(C^2H^3)^2Ph$, cacodyle phosphoré spontanément inflammable, de $(C^2H^3)^3Ph$, triméthylphosphine, et de $(C^2H^3)^4PhI$, iodure de tétraméthylphosphonium, belle

substance cristalline correspondant à l'iodure de tétraméthylammonium.

Ces deux savants disent que les autres éthers iodhydriques offrent des combinaisons analogues avec le phosphure de sodium, mais que la préparation de ce dernier corps présente de grandes difficultés.

J'ai traité dans une cornue le phosphure de sodium préparé dans l'huile de naphte et non fondu, par de l'éther iodhydrique C^4H^5I. En les soumettant à une légère chaleur les deux corps réagissent tranquillement l'un sur l'autre; j'ai cohobé l'éther iodhydrique jusqu'à complète transformation; augmentant alors la température, il a passé à la distillation de l'iodure de tétréthylphosphonium $(C^4H^5)^4PhI$, de la triéthylphosphine $(C^4H^5)^3Ph$ et $(C^4H^5)^2Ph$, corps qui a détoné en s'enflammant au contact de l'air. Le liquide, distillé de nouveau sur du phosphure de sodium, donne pour résultat définitif de l'iodure de tétréthylphosphonium $(C^4H^5)^4PhI$, substance dont la cristallisation est facile, et qui, traitée par de la potasse, donne de la triéthylphosphine. Cette base exposée à l'air se convertit rapidement en oxyde de triéthylphosphine.

Avec l'éther méthyliodhydrique, j'ai obtenu les corps trouvés par MM. Cahours et Hofmann $(C^2H^3)^2Ph$, $(C^2H^3)^3Ph$ et $(C^2H^3)^4PhI$. Il est certain qu'en faisant réagir sur le phosphure de sodium l'éther propyliodhydrique que M. Würtz produit maintenant avec facilité, on aurait une réaction qui donnerait dans la série propylique des résultats semblables à ceux des séries éthylique et méthylique.

Il est curieux de voir la promptitude avec laquelle ces composés de 2 équivalents de radicaux et de 1 de métalloïde s'enflamment et se décomposent à l'air $(C^2H^3)^2Ph$, $(C^4H^5)^2Ph$, $(C^2H^3)^2As$, PH^2, SiH^3. Il paraît évident que AsH^2, qui n'existe pas encore, sera aussi un corps inflammable.

M. Cahours, en observant attentivement la manière d'être de ces radicaux phosphorés et arséniés, a remarqué quelles tendances ils avaient à revenir au type As ou PhX^3 et As ou PhX^5, correspondant à AsO^3, AsO^5 et PhO^3, PhO^5. Il en a déduit une théorie importante qui jusqu'à présent paraît se confirmer. Ainsi, si l'on cherche à obtenir $(C^4H^5)^4Ph$, 1 équivalent d'iode viendra s'ajouter et formera l'iodure de tétréthylphosphonium, groupement correspondant à PhX^5.

Ces radicaux phosphorés viennent de prendre un développement considérable, grâce aux découvertes récentes de M. Hofmann : il est donc important de les obtenir facilement. La préparation du phosphure de sodium, qui fait l'objet de ce travail, semble appelée à rendre quelques services dans cet ordre de faits.

Quand on remplace le sodium par le potassium, on voit que ce dernier se comporte tout à fait de la même manière. On obtient donc du *phosphure de potassium;* mais, n'ayant pas encore achevé l'étude de ce composé, je n'en parlerai pas.

Il est à présumer que tous les métaux de la première section se comporteront comme le sodium et que l'on pourra avoir ainsi leurs phosphures.

Phosphure de zinc.

En 1740, Margraff, de Berlin, chercha à allier le phosphore aux principaux métaux connus à cette époque. Pour y arriver, il soumit à la distillation, dans une cornue de grès, le phosphore avec chaque métal en particulier. A l'action de la première chaleur, le phosphore distillait, laissant le métal inattaqué. Cependant il n'en fut pas de même pour le zinc. Ce métal était devenu plus *aigre*, c'est-à-dire plus cassant. Il attribua cette transformation à sa combinaison avec le phosphore et étudia avec soin les différentes phases de l'opération : la combinaison s'effectua

avec *véhémence,* et il constata bien que le produit grisâtre qui garnissait le fond de la cornue était du zinc *phosphuré;* mais, avec les moyens dont il disposait alors, il ne put connaître dans quelles proportions le zinc et le phosphore étaient entrés en combinaison. De même, il ne donna pas la composition des petites aiguilles rougeâtres qui tapissaient la voûte de la cornue. Jusqu'à ce jour, l'analyse de ces petites houppes n'a pas été faite, et les auteurs les appellent *fleurs de Margraff.*

En 1786, Bertrand Pelletier fit plusieurs phosphures métalliques en soumettant à une forte chaleur, dans un creuset brasqué, un mélange intime de verre phosphorique (acide phosphorique), de charbon et de métal. Quelques années plus tard, s'étant *enhardi* à toucher le phosphore (comme il le dit lui-même), il projeta ce corps sur les métaux en fusion dans un petit creuset. Il obtint ainsi plusieurs phosphures, parmi lesquels se trouve celui de zinc. Pour éviter la formation d'oxyde de zinc qui avait encombré l'opération de Margraff, il mit à la surface du métal fondu de la poix-résine. Après refroidissement, il trouva le zinc plus gris, moins brillant, plus cassant et boursouflé, ayant une tendance à la cristallisation. Il remarqua en outre les fleurs de Margraff à la partie supérieure du creuset, et n'en donna pas la composition.

Voulant préparer du phosphure de zinc, je me suis servi de divers procédés ; mais je ne parlerai que de celui auquel je me suis arrêté, qui m'a donné un produit pur et défini. Il est fondé sur l'action de la vapeur de phosphore sur celle de zinc dans une atmosphère d'hydrogène.

On introduit dans un tube de porcelaine, muni à chaque extrémité de deux petits ballons tubulés, et placé sur un fourneau long légèrement incliné, deux nacelles contenant, l'une du zinc, l'autre du phosphore; la première est au milieu du fourneau; la deuxième est en dehors, du côté où arrive un courant d'hydrogène sec. On chauffe la partie du

tube où est la nacelle de zinc, et lorsqu'on s'aperçoit que le zinc entre en ébullition (ce qui ne présente aucune difficulté grâce aux deux ballons qui permettent de voir tout ce qui se passe dans le tube), on fait distiller le phosphore au moyen d'une lampe à gaz ou de quelques charbons ardents; les deux vapeurs de phosphore et de zinc se combinent avec un certain éclat, et l'excès de phosphore se condense dans le ballon inférieur. L'opération est alors terminée. Si l'hydrogène n'est pas très-sec, le phosphure se décompose à cette température et il se produit immédiatement de l'hydrogène phosphoré qu'on aperçoit au bout du tube de dégagement.

Quand le tube de porcelaine est refroidi, on le brise et l'on trouve alors dans la nacelle de beaux cristaux prismatiques de 1 à 2 centimètres de longueur, présentant un chatoiement semblable à ceux de bismuth, une autre matière grise, boursouflée, friable; enfin, contre les parois du tube encore des aiguilles prismatiques et une matière fondue à cassure très-brillante. L'analyse de ces trois produits démontre qu'ils ont la même composition et répondent à la formule $PhZn^3$. C'est du phosphure de zinc pris sous trois états : cristallisé, boursouflé et fondu.

On peut obtenir le phosphure de zinc en grande quantité en employant, au lieu d'un tube, deux cornues. Dans un fourneau, on place une cornue de grès contenant du zinc, et dans la tubulure de laquelle vient s'adapter le col recourbé d'une petite cornue de verre tubulée contenant du phosphore. Un courant d'hydrogène sec règne pendant toute la durée de l'opération. Les vapeurs de phosphore arrivent sur le zinc en ébullition au gré de l'opérateur, et celles qui ne sont pas entrées en combinaison se condensent dans le récipient. Quand on casse la cornue, on trouve sa voûte tapissée de phosphure de zinc.

Ce corps ne s'altère pas à l'air; soumis à une forte chaleur, il se sublime, et s'il reçoit alors le contact de l'air,

il brûle et passe à l'état de phosphate de zinc. Sa cassure vitreuse est douée de l'éclat métallique. Il est très-friable et répand une odeur de phosphore quand on le pulvérise. Sa densité est de 4,72. Ces cristaux sont des prismes droits ou obliques à base rhombe. Il est moins fusible que le zinc, et, à propos de ce point de fusion, il est remarquable de voir tous les phosphures des métaux qui ne fondent qu'à une haute température, par exemple au-dessus de 800 à 900 degrés, être plus fusibles que ces métaux, tandis que les métaux qui fondent à une température inférieure donnent des phosphures moins fusibles qu'eux.

Le phosphure de zinc traité à chaud par les acides sulfurique ou chlorhydrique donne un dégagement d'hydrogène phosphoré gazeux PhH^3 et du sulfate ou du chlorure de zinc. L'acide nitrique le dissout complétement, et dans cette dissolution on peut doser le zinc et l'acide phosphorique. Il n'est pas attaqué par les alcalis. L'hydrogène le réduit à une température légèrement supérieure à celle de sa formation, en dégageant de l'hydrogène phosphoré gazeux. Le chlore le transforme à chaud en chlorure de phosphore et en chlorure de zinc.

L'éther iodhydrique a une action toute particulière sur le phosphure de zinc. En juillet 1859, M. Cahours m'en demanda quelques cristaux pour les soumettre à l'action de l'iodure d'éthyle dans un tube fermé; il a reproduit ainsi :

$$Ph(C^4H^5)^3HIZnI \quad \text{et} \quad Ph(C^4H^5)^4IZnI,$$

combinaison d'iodure de zinc avec l'iodure de tétréthylphosphonium.

Comme on le voit, c'est toujours le groupement PhX^5. Ces produits, en présence d'une solution de potasse, donnent du zincate de potasse et $(C^4H^5)^4PhI$, qui à son tour, traité par des fragments de potasse, donne naissance à la triéthylphosphine $(C^4H^5)^3Ph$.

Analyse du phosphure de zinc. — On prend un poids

déterminé de phosphure et on le dissout dans l'acide nitrique pur. En traitant la dissolution par le sulfhydrate d'ammoniaque, le zinc est précipité à l'état de sulfure de zinc; ce précipité, après avoir été lavé avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, est traité par de l'acide chlorhydrique pur qui le transforme en chlorure de zinc; ce chlorure de zinc, traité lui-même par le carbonate de soude, donne un précipité de carbonate de zinc, qui, lavé, séché et calciné dans un creuset de platine, donne un certain poids d'oxyde de zinc duquel on peut déduire celui du zinc.

D'autre part, les eaux sulfureuses contenant l'acide phosphorique sont soumises à une évaporation ménagée; quand la liqueur ne contient plus aucune trace de sulfure, elle est versée dans un creuset de platine taré contenant un poids connu d'oxyde de plomb. Il se fait du phosphate de plomb fondu; le creuset étant pesé de nouveau, son augmentation de poids donne le poids d'acide phosphorique, duquel on déduit celui du phosphore qui s'était combiné au zinc.

C'est en opérant ainsi que je suis arrivé, après plusieurs analyses à peu près identiques, à assigner au phosphure de zinc la formule $PhZn^3$.

Pour ne pas surcharger ce Mémoire, je n'en citerai qu'une.

L'équivalent du phosphore étant 31, celui du zinc 32,53:

Phosphure de zinc employé.....	0,321
Oxyde de zinc produit.....	0,299

D'où l'on déduit :

Zinc.....	0,2399

Soit, pour 100, 74,75 de zinc qui conduit au rapport 22,98.

D'autre part :

Acide phosphorique produit.....	0,178

D'où l'on déduit ;

Phosphore 0,07771

Soit, pour 100, 24,21 qui conduit au rapport 7,8.

Or les nombres 7,8 et 22,98 sont entre eux :: 1 : 3.

La formule du phosphure de zinc est $PhZn^3$.

On peut faire la vérification. En admettant $PhZn^3$, on calcule pour 0,321 de matière 75,89 de zinc et 24,88 de phosphore pour 100 dont les rapports sont 8 pour le phosphore et 23,32 pour le zinc, 8 : 23,32 :: 1 : 3. En comparant ces chiffres, on voit que les premiers conduisent bien à la formule $PhZn^3$.

Fleurs de Margraff.

Comme je l'ai dit précédemment, Margraff et B. Pelletier, en faisant du phosphure de zinc, avaient été surpris de trouver dans la préparation des petites houppes cristallines brillantes, transparentes, d'une couleur rouge-orangé. Ils n'avaient jamais pu en éviter la formation et ne leur donnaient pour caractères que la propriété de s'enflammer quand on les chauffe au contact de l'air et de fondre en *verre phosphorique*.

J'ai observé aussi ces petits cristaux à l'extrémité du tube de porcelaine qui m'avait servi à faire du phosphure de zinc. Il y en avait si peu, que je fus obligé de faire plusieurs opérations pour en obtenir quelques centigrammes. Ces cristaux, soumis à l'action de l'acide sulfurique, ne subirent aucune altération, l'acide chlorhydrique les attaqua légèrement; mais l'acide nitrique au contraire les détruisit rapidement. Cette dissolution ne contenait que de l'acide phosphorique et du zinc; chauffés à 150 degrés environ sur une lame métallique, ils s'enflammèrent comme le phosphore et laissèrent un résidu de phosphate de zinc. Je fus convaincu que les fleurs de Margraff étaient du phosphate de zinc cristallisé coloré par du phosphore rouge.

Comment ce sel, qui ne se trouve qu'à l'état amorphe, avait-il pu prendre la forme cristalline pendant le cours de cette opération? L'examen attentif de ces petits cristaux me démontra qu'ils étaient en tout point semblables à ceux du phosphure de zinc. Ils s'étaient donc formés par épigénie, c'est-à-dire que l'air arrivant très-lentement et en très-petite quantité dans mon appareil transformait sur place le phosphure en phosphate, et le phosphore se trouvant en présence à cette température de l'extrémité du tube (environ 150 à 200 degrés) passait à l'état rouge. Une expérience vint encore confirmer cette manière de voir: en chauffant dans un tube de porcelaine du phosphure de zinc, j'obtins des cristaux extrêmement blancs de phosphate de zinc pur. On pourra les nommer *fleurs de Margraff blanches.* Dans cette opération, il n'y avait pas de phosphore en excès pour les colorer.

Les fleurs de Margraff ne sont donc, dans la préparation du phosphure de zinc, qu'un accident qu'on pourra éviter en ayant un appareil hermétiquement bouché et toujours plein d'hydrogène.

Si l'on voulait en obtenir, il faudrait bien se garder de ménager des ouvertures ou d'introduire des bulles d'oxygène, car le tube éclaterait, ou bien il se formerait de l'oxyde de zinc qui encombrerait l'opération; le meilleur moyen consiste à se servir de tubes en terre cuite. Ces tubes sont poreux, et sous l'action de cette forte chaleur laissent passer un peu d'air. On peut ainsi recueillir autant de fleurs de Margraff qu'on le désire.

Phosphure de cadmium.

Le cadmium, ce métal si voisin du zinc, soumis aux mêmes expériences, a donné les mêmes résultats. Le phosphure de cadmium se prépare absolument de la même façon que le phosphure de zinc; seulement le feu doit être moins violent, puisque le cadmium distille à une température

inférieure à celle du zinc. La combinaison s'effectue avec plus de calme et peu d'éclat. A cause de la grande volatilité de ce métal, il vaut mieux se servir de la cornue de grès que du tube de porcelaine. Après l'opération, on trouve la voûte de la cornue tapissée de cristaux plus fins et plus petits que ceux du phosphure de zinc, offrant une couleur et un chatoiement semblables.

Si par hasard un peu d'air s'introduit dans l'appareil, on trouve aussi de petites houppes de phosphate de cadmium colorées par du phosphore rouge, complétement identiques aux fleurs de Margraff. Ces cristaux peuvent être obtenus blancs de la même manière que ceux de phosphate de zinc.

Le phosphure de cadmium chauffé à l'air brûle et laisse un résidu de phosphate de cadmium. Il est moins fusible que le cadmium. Traité par l'hydrogène, par l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide azotique, il se comporte comme le phosphure de zinc.

Ces deux phosphures ont tant de rapports entre eux, que l'étude de l'un entraîne l'étude de l'autre.

La formule chimique du phosphure de cadmium est $PhCd^3$.

Son analyse se fait de la même manière que celle du phosphure de zinc.

Voici les résultats que j'ai obtenus :

L'équivalent du phosphure est 31 ; celui du cadmium 56.

Phosphure de cadmium employé....	0,247
Oxyde de cadmium produit.....	0,229

D'où l'on déduit :

Cadmium.....	0,20037

Soit, pour 100, 81,12, dont le rapport est 14,48.

D'autre part :

Acide phosphorique produit.....	0,083

D'où l'on déduit :

Phosphore..... 0,036237

Soit, pour 100, 14,67 dont le rapport est 4,73.

Or

$$4{,}73 : 14{,}48 :: 1 : 3.$$

La formule de ce phosphure est $PhCd^3$.

On peut vérifier, comme précédemment, en partant de la formule $PhCd^3$.

On obtient 0,2383 d'oxyde de cadmium et 0,08808 d'acide phosphorique donnant, pour 100, 84,42 de cadmium dont le rapport est 15, et 15,57 de phosphore dont le rapport est 5.

$$5 : 15 :: 1 : 3.$$

En comparant les chiffres, on voit que, d'après les résultats, la formule est bien $PhCd^3$.

Phosphure d'étain.

L'appareil dont j'ai donné précédemment la description m'a servi à former plusieurs autres phosphures métalliques. En remplaçant la nacelle de zinc par une autre contenant de l'étain, le phosphore se combine à l'étain fondu sans éclat, et après refroidissement on a un lingot de la forme de la nacelle offrant à sa surface une cristallisation enchevêtrée présentant une grande facilité de clivage. Ce lingot rompu présente alors intérieurement de beaux cristaux. Ce sont des prismes obliques à base rhombe. Il y a trois clivages obliques ; si l'on regarde les faces de clivage comme parallèles aux faces de la forme primitive, on aurait pour angle de la base sur les faces du prisme environ 101 degrés, et pour angle aigu des faces du prisme environ 58 degrés.

Le phosphure d'étain soumis à l'action de la chaleur fond et perd son phosphore que l'on voit brûler à la surface en se dégageant petit à petit de sa combinaison. L'acide sulfu-

inférieure ..
plus de cal
de ce mét
que du tub
voûte de la
tits que ce
un chatoie

Si par h
trouve aus
colorées p
aux fleurs
blancs de
zinc.

Le pho
un résid
que le ca
rique, l'
porte c

Ces
l'étude

La
PhCd

Son
phosp

Voi
L'é

Ma

je jetai la lame amalgamée au milieu des vapeurs de phosphore, et la combinaison s'effectua, très-superficielle il est vrai, mais enfin assez sensible pour donner l'espoir de produire du phosphure d'aluminium si l'on opérait avec une grande quantité d'amalgame. On pourra toujours se débarrasser facilement du mercure. Ce phosphure, comme celui de magnésium, a donné naissance, au contact de l'eau, de l'hydrogène phosphoré gazeux.

Le phosphure d'antimoine ne s'obtient pas non plus par mon procédé. J'ai cherché à le faire sous pression dans des tubes semblables à ceux que M. Cloëz a employés pour fondre l'arsenic, c'est-à-dire un tube en verre vert, maintenu par du sable dans un tube en fer fermé aux deux bouts. Le phosphore et l'antimoine introduits dans le tube de verre le brisèrent au moment de la combinaison et l'expérience n'eut aucun succès. En remplaçant l'antimoine par le mercure, il n'y eut aucune réaction ; le phosphore devenu rouge contenait des globules de mercure disséminés dans la masse.

Je suis parvenu à effectuer la combinaison du phosphore et du bismuth en faisant bouillir le phosphore sur le bismuth en fusion, dans un matras d'essayeur toujours plein d'acide carbonique. Le bismuth fondant à 264 degrés et le phosphore distillant à 290 degrés se trouvent ainsi en contact à l'état liquide. La surface du métal devient couleur marron et offre une petite cristallisation. Quand on chauffe ce phosphure, il laisse échapper son phosphore.

L'appareil que j'ai décrit à propos du phosphure de zinc peut servir à la préparation des phosphures des métaux des dernières sections, à condition que ces métaux soient à l'état réduit. Seulement, les phosphures que l'on obtient ainsi sont pulvérulents, noirâtres, et sont loin d'offrir l'aspect des phosphures cristallisés de zinc, de cadmium et d'étain.

EXPÉRIENCES POUR VÉRIFIER LA LOI DE HENRY ET DALTON SUR L'ABSORPTION DES GAZ PAR LES LIQUIDES A TEMPERATURE CONSTANTE ET SOUS DES PRESSIONS VARIABLES;

PAR MM. N. DE KHANIKOF ET V. LOUGUININE.

I. *Historique de la question.*

L'existence d'une relation entre la pression et la quantité de gaz absorbé a été connue depuis la fin du XVIIe siècle. Plusieurs savants de premier ordre, tels que Huyghens, Boyle, Mariotte, etc., se sont occupés incidemment de cette question, mais ce n'est que Priestley et Cavendish qui ont fait les premières recherches sérieuses à ce sujet. Après eux Henry a tenté de déterminer, par des expériences directes, la nature de la relation qui existe entre l'absorption à température constante et la pression. Les expériences faites par ce savant l'ont amené à conclure à une proportionnalité simple de ces deux grandeurs. Nous lisons, dans son Mémoire publié dans les *Philosophical Transactions* de 1803, que « l'eau absorbe, à température invariable, la même quantité de gaz condensé au-dessus d'une atmosphère de pression que de gaz à pression ordinaire, lorsque l'absorption se fait à cette dernière ; et, par suite, comme les espaces occupés par les gaz sont en raison inverse des forces qui les compriment, il faut admettre que l'eau absorbe un volume de gaz comprimé par 1, 2, 3 atmosphères de pression égal au double, triple, etc., du volume de gaz sous pression ordinaire. » Mais les expériences faites par Henry ne sont ni assez nombreuses ni assez exactes pour qu'il fût permis de regarder la loi qu'il donne autrement que comme une approximation que des expériences ultérieures devaient vérifier. Henry a déduit ses conclusions de cinquante expériences faites sur

cinq gaz différents (dix par chaque gaz), sous des pressions ne dépassant pas 3 atmosphères. L'appareil dont il se servait ne lui permettait pas de monter à des pressions plus élevées. Il est évident que des expériences, même très-exactes, mais exécutées dans des limites aussi étroites, ne pouvaient donner des résultats stables. Mais dans ces expériences bien des précautions ont été négligées par Henry. La cloche dans laquelle se produisait l'absorption du gaz était secouée pendant des heures par l'expérimentateur pour produire, entre le liquide et le gaz, le contact nécessaire pour que l'absorption pût avoir lieu. Cette cloche était, il est vrai, déposée ensuite dans une chambre dont elle devait prendre la température plus ou moins invariable. Mais rien ne garantissait la stabilité de cette dernière pendant le temps assez long qui était nécessaire pour que l'absorption définitive pût se produire. Il y avait là manifestement une source d'erreur grave.

Une autre cause d'erreurs se trouve dans la manière dont Henry mesurait la quantité de gaz introduit dans la cloche à absorption. Les gaz peu absorbables étaient mesurés par la quantité d'eau qu'ils déplaçaient dans la cloche d'absorption. On ne tenait par conséquent aucun compte de l'absorption qui se produit immédiatement au contact d'un liquide et d'un gaz quelque peu absorbable qu'il soit. Ainsi les quantités de gaz initial, dont Henry partait pour calculer les coefficients d'absorption, étaient inférieures aux quantités qu'il eût dû prendre en réalité.

Comme dernière cause d'erreur nous devons citer l'impureté des gaz avec lesquels Henry opérait, car ce n'est qu'ainsi que l'on peut expliquer le fait que pour lui le coefficient d'absorption d'un gaz dans l'eau, à une pression et à une température données, varie suivant le rapport initial qu'il y avait entre les volumes du gaz et du liquide absorbant. Ces variations sont très-considérables chez lui ; pour l'acide carbonique, par exemple, à 55 degrés Fahren-

EXPÉRIENCES
SUR L'ABS
RATURE

PAR

L'ex
tité de
siècle.
ghens.
ment
vendi
ce suj
expér
entr
Les
à u
lis
T
in
at
lo
co
ve
"

gaz absorbé par
108 pour 100 de
moins de gaz pour la
de Henry ne sont
assez exactes pour que
meilleurs expérimen-
siècle ont cru pou-
ont faites. Mais
les résultats obtenus
sur l'absorption par
par acide chlorhy-
mms sur l'absorp-
nos de ces savants
est exacte qu'à les
à 40 degrés cen-
degrés centigrades
de reprendre
sur des gaz
opéré
mmen-
genre de
ont s'en
de le dire
sorce. Ditma
as spé

II.

appareil
mmes de gaz ab-
différentes pro-
-la atmo-
aient fait nos

nous sommes arrêtés

à l'appareil suivant. Il est composé de deux parties distinctes, d'une cloche et d'une cuve.

A. La cloche en verre, graduée et calibrée, haute de 304 millimètres et de 20 millimètres de diamètre intérieur (*fig.* 1), est destinée à recevoir le gaz que l'on étudie et le liquide absorbant. Sur la partie inférieure de cette cloche est mastiquée une armature en fer *a*. A cette armature s'adapte un robinet *b*, de même métal, au moyen d'un anneau *c*, creux, à charnière, du système employé par M. Regnault. Cet anneau emboîte sur la partie conique qui termine l'armature de la cloche et la partie supérieure du robinet. Il est de plus serré par une vis, ce qui permet de joindre ces deux parties si intimement, qu'elles résistent à une haute pression intérieure, sans que le gaz contenu dans la cloche puisse s'échapper au dehors. Une rondelle en cuir graissé, placée entre les surfaces adhérentes de l'armature du tube et du robinet, sert à rendre le contact encore plus intime. Le robinet, à trois voies *b* (*fig.* 1), est terminé par une partie conique *d*. La noix du robinet est percée d'une ouverture latérale *e*, qui sert, comme nous allons l'expliquer, à expulser l'eau qui aurait pu rester dans le canal vertical de la partie *d* du robinet.

B. La seconde partie de l'appareil consiste en une cuve à eau, carrée, en tôle, portée sur quatre pieds. Cette cuve est haute de 50 centimètres, longue de 50 centimètres, et large de 25 centimètres. Deux de ses parois opposées sont munies de glaces. Le fond de la cuve est percé d'une ouverture fermée par un cylindre creux en fonte *ab* (*fig.* 2). Le fond de ce cylindre porte un tube vertical *c*, qui permet d'y introduire le bout *d* (*fig.* 1) du robinet de la cloche à absorption. Le tube *c* est relié au conduit *ed* et par lui à un manomètre à mercure à branche ouverte. Le bout du robinet *d* de la cloche, introduit dans le tube *c*, s'y fixe par une fermeture à baïonnette. Il est soigneusement rodé dans ce tube de manière à produire entre ces pièces un contact

...res de pres-
...ement dans
... places pour
... à travers

... permet d'éta-
...
... eur de la

...mètre, en
... et, chasse
... du mano-
... à l'aide
...inet sert
...
...ail (*fig.* 2,
...mettre en
... 3) F,
... tige *ii*
...tient.
...ption.
...me par
...paral-
...axe *ll*
... la
...avec
...e la
...le
...u-
...uvent
...berp-

...
... avec notre
... dans la des-

cription que nous venons d'en donner. On commence par remplir de mercure la cloche d'absorption, séparée de son robinet, et on la renverse sur un bain à mercure à parois de glaces (*fig.* 5) qui permettent de faire la lecture des divisions de la cloche. On y introduit le gaz que l'on veut étudier jusqu'à ce qu'il ne reste que 8-10 millimètres de colonne de mercure au-dessus de la monture de la cloche. On fait la lecture du volume occupé par le gaz dans la cloche, après quoi on y introduit une certaine quantité de liquide absorbant (nous parlerons plus tard des précautions à prendre à cet égard). Ceci fait, on relie sous le mercure la cloche au robinet en les adaptant fortement l'un à l'autre (*fig.* 5) et en vissant le collier par-dessus. Cette opération exige un bain à mercure assez profond, de manière qu'il soit possible d'apposer, sous le niveau du mercure, le robinet à la monture de la cloche. Le robinet et la cloche ainsi réunis, et le robinet fermé, on retire la cloche du bain à mercure pour la fixer dans la cuve remplie d'eau. Après avoir placé le bout *d* du robinet dans le tube *c*, on verse du mercure par le manomètre. Le mercure retombe par le canal latéral de la noix du robinet et chasse l'eau qui, sans cela, serait restée dans la partie creuse du bout *d* du robinet. Cette précaution préalable est indispensable, car autrement, à l'ouverture du robinet, cette eau pénétrerait dans la cloche et viendrait s'unir au liquide absorbant. Quand on est sûr que toute cette eau est chassée, ce qui se voit à un jet de mercure sortant horizontalement par le trou *e* de la noix du robinet, on ouvre ce dernier et l'on produit dans l'intérieur de la cloche la pression voulue à l'aide du manomètre dans lequel on verse du mercure. Cette pression produite, le volume de gaz noté à la lunette, la température de l'eau de la cuve observée, on ferme les robinets du manomètre et de la cloche, on retire cette dernière du tube dans lequel elle était fixée, on

la place dans les anneaux *oo* (*fig.* 3) de la tige *ii*, adaptée, comme nous l'avons dit, à l'axe horizontal *ll*, on fait faire à cet axe un nombre de tours plus ou moins grand, suivant la pression à laquelle se trouve le gaz de la cloche. L'absorption se fait d'autant plus difficilement que la pression est plus élevée; ainsi il suffit de 900 tours de manivelle pour produire l'absorption complète de l'acide carbonique dans l'eau quand la pression est de 800 millimètres, tandis que pour produire l'absorption complète de ce gaz dans l'eau à la pression de 3100 millimètres nous avons dû faire 4100 tours de manivelle. Après avoir fait un certain nombre de tours de manivelle, on retire la cloche des anneaux *oo*, on la replace dans le tube *c* (*fig.* 3), et, après avoir de nouveau chassé l'eau qui remplit le canal vertical du robinet, on remet la cloche en communication avec le manomètre. Une certaine quantité de gaz ayant été absorbée est remplacée dans la cloche par du mercure venant du manomètre; on ramène toujours ce dernier à la pression initiale de l'expérience en y ajoutant du mercure. On lit à la lunette le volume de résidu gazeux dans la cloche, on détermine la pression sous laquelle il se trouve, la température de l'eau de la cuve, qui est donnée par un thermomètre et est également celle du gaz. Le mouvement rotatoire de l'axe avec la tige *ii* et la cloche sert à mélanger cette eau et à lui faire prendre une température homogène dans toutes ses parties. Après avoir fait ainsi toutes les lectures voulues, on referme le robinet et l'on fait encore une fois tourner la cloche. On répète ces opérations jusqu'à ce que le volume de gaz reste invariable. En répétant, avec le même gaz et la même eau, les expériences que nous venons de décrire pour des pressions ascendantes jusqu'à 6 atmosphères et plus (en observant que la température de l'eau qui remplit la cuve ne variât pas), on obtient pour le gaz et le liquide étudiés le rapport entre le coefficient d'absorption et la pression.

Il nous reste à citer quelques détails sur l'étude préalable de l'appareil. Le jaugeage de la cloche d'absorption pour déterminer la capacité de chacune de ses divisions a été fait d'après la méthode indiquée par M. Bunsen dans son ouvrage : *Méthodes gazométriques*. On avait de plus à déterminer les constantes suivantes :

a). La hauteur de la colonne de mercure depuis la dernière division au-dessus de la monture de la cloche jusqu'au centre de l'ouverture horizontale *e* de la noix du robinet. Cette hauteur *pq* (*fig.* 1) a été mesurée au cathétomètre, le robinet étant réuni à la cloche par le collier.

b). Détermination du *zéro* du manomètre. Nous comprenons par là le point auquel s'arrête le mercure dans le manomètre quand il n'est contre-balancé que par la pression atmosphérique. Pour déterminer ce point, on remplit de mercure le canal horizontal *ed* (*fig.* 2), et l'on fixe dans le tube vertical *c* la cloche ayant son robinet fermé. Dans cette position, l'orifice latéral de la noix du robinet communique avec l'atmosphère d'un côté et avec le manomètre (par le canal *ed*) de l'autre. On verse du mercure dans le manomètre; l'excès de ce mercure s'échappe par l'orifice latéral du robinet, et celui qui reste dans le manomètre est de niveau avec cet orifice. C'est au niveau de ce centre que nous plaçons le zéro du manomètre, et c'est à partir de ce même centre que nous comptons les contre-pressions. L'appareil disposé comme il vient d'être dit peut servir à déterminer les coefficients d'absorption depuis des pressions un peu moindres d'une atmosphère jusqu'à 8-10 atmosphères de pression, et à des températures depuis + 10 degrés jusqu'à + 50 degrés; au-dessus et au-dessous de ces températures, il devient difficile de manipuler dans l'eau.

L'appareil dont nous nous sommes servis dans nos expériences a été construit à Paris par M. Golaz, si justement connu pour le soin qu'il met à ne livrer que des instru-

ments parfaits, et nous n'avons eu qu'à nous en louer dans le courant de nos expériences.

Notre appareil présente certains avantages que nous croyons devoir signaler. La grande masse d'eau qui remplit la cuve permet de communiquer au gaz une température stationnaire, la variation de température ne se produisant que très-lentement. Le mouvement rotatoire communiqué à la cloche nous paraît préférable aux chocs pour produire l'absorption complète du gaz.

Les expériences que nous communiquons actuellement, et qui ont été faites avec cet appareil, portent exclusivement sur l'absorption de l'acide carbonique dans l'eau à diverses pressions et à la même température de + 15 degrés. Elles ont été faites de la manière suivante :

Le gaz acide carbonique a été préparé d'après la méthode indiquée par M. Bunsen dans ses *Méthodes gazométriques*. Le gaz était purifié dans un laveur à eau, et le tube qui le dégageait débouchait sous le mercure du bain à mercure. On laissait le gaz se dégager pendant deux heures avant de faire l'essai de sa pureté avec un peu de potasse, dans une éprouvette, et on ne le recueillait dans la cloche que quand cet essai avait prouvé qu'il était complétement libre d'air.

L'eau qui servait pour l'absorption de l'acide carbonique a été soigneusement purgée d'air par une ébullition prolongée dans un ballon, après quoi on l'introduisait bouillante dans la poire (*fig.* 6), dans laquelle on la faisait encore bouillir quelques instants. On commençait par fermer le tube effilé qui termine la poire à l'aide d'une grosse boule de cire, et immédiatement après, par un coup de chalumeau donné rapidement, on le scelle définitivement. L'eau ainsi préparée produisait, étant secouée, le son sec du marteau d'eau.

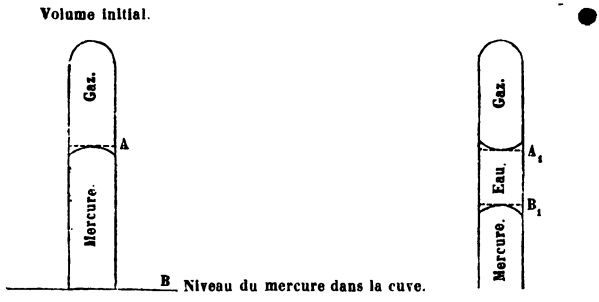
La cloche étant remplie de gaz et son volume déterminé, on enfonçait sous le mercure du bain le bout de la poire à eau que nous venons de décrire, on en brisait une portion

à l'aide d'une pince, et on laissait pénétrer dans la cloche une certaine quantité de liquide absorbant. Cette eau servait pour toute une série d'expériences à diverses pressions ascendantes. Il s'entend de soi-même que les expériences ne pouvaient se faire en sens inverse, car le gaz absorbé sous une pression de 5 atmosphères, par exemple, n'était pas suffisamment dégagé sous la pression d'une atmosphère, par exemple, et la quantité que le liquide en retenait était de beaucoup supérieure à celle qu'il eût pu absorber directement sous cette pression d'une atmosphère. Ces expériences ont été toutes exécutées en octobre et novembre 1866 au Collége de France, dans le laboratoire de M. Regnault, et nous nous plaisons à reconnaître que sans son concours savant et bienveillant il est fort probable que ces recherches n'auraient jamais pu être réalisées.

Il nous reste maintenant à copier sur nos registres les expériences qui ont été faites avec l'appareil qu'on vient de décrire, d'exposer la manière de calculer ces données numériques et d'en tirer les résultats auxquels elles nous conduisent.

IV. *Expériences.*

Dans notre appareil, comme on vient de le voir, le gaz



se trouve, au moment où l'on mesure son volume initial, en contact avec le mercure; puis, après l'introduction de l'eau, le gaz repose sur la petite colonne d'eau qui elle-

même a pour base la colonne de mercure. Nous désignerons donc, pour abréger le discours, par A la division du tube d'absorption qui correspond au haut du ménisque mercuriel dans le premier cas, et par B la division de ce tube qui affleure le niveau du mercure dans le bain mercuriel. De même A_1 désignera, dans le second cas, la division du tube d'absorption correspondant au point le plus bas du ménisque supérieur de la colonne d'eau, et B_1 la division de ce tube correspondant au point supérieur du ménisque mercuriel. On voit ainsi que A, eu égard au ménisque, aura une correction positive; A_1 une correction négative pour le volume gazeux et positive pour le volume de l'eau, et B_1 enfin une correction positive. La hauteur de la colonne d'eau sera désignée par h, le baromètre par *Bar.*, la température de l'air et celle du baromètre par T, et enfin celle de la cuve d'eau où l'on fait tourner le tube d'absorption, par t.

D'après ce qui a été dit plus haut, on sait déjà que, conformément à notre manière de procéder, l'absorption définitive du gaz par le liquide, sous une pression donnée, ne s'obtient pas dans une seule expérience; mais on examine de temps en temps l'état du gaz dans le tube d'absorption pour voir si le volume de ce gaz a subi ou non une diminution. Aussi, pour ne pas surcharger notre exposé de détails inutiles, nous ne copierons sur nos registres qu'une seule série complète d'expériences, pour en donner un exemple; quant au reste, nous nous bornerons à transcrire les chiffres notés au moment où l'absorption a atteint son maximum, et nous indiquerons sommairement le nombre de tours du tube d'absorption qui a amené ce résultat.

Le 11 novembre 1866, on a introduit dans le tube d'absorption n° 5 rempli de mercure et renversé sur un bain mercuriel une quantité de gaz qui a été relevée avec les précautions usuelles et a donné les résultats suivants :

$$A = 238,7;\ B = 244,4;$$

temp. de l'air au-dessus du bain $= 10°,5$; Bar. $= 756,05$;

$$T = 10,9.$$

Après avoir introduit de l'eau :

$$A_1 = 233,5;\ B_1 = 255,0;\ h = 16,5;\ \text{Bar.} = 756,60;$$
$$T = 11°,3;\ t = 15°,0.$$

On verse du mercure dans le manomètre jusqu'au trait 205 :

$A_1 = 210,7$; $B_1 = 227,3$; $h = 16,6$; Bar., T et t les mêmes.

Après 700 tours dans la cuve à eau :

$A_1 = 203,5$; $B_1 = 220,0$; $h = 16,5$; Bar., T et t les mêmes.

Après 200 tours supplémentaires, absorption complète.

$$A_1 = 203,5;\ B_1 = 220,0;\ h = 16,5;\ \text{Bar.} = 756,60;$$
$$T = 11°,3,\ \text{et}\ t = 15°,0.$$

On verse dans le manomètre du mercure jusqu'à la division 965 millimètres, et, après avoir fait subir au tube d'absorption 1600 rotations, on relève :

$$A_1 = 105,8;\ B_1 = 122,4;\ h = 16,6;\ \text{Bar.} = 756,60;$$
$$T = 11°,3;\ t = 14°,9.$$

Le 13 novembre, sous une pression manométrique de 1725 millimètres, après 2400 tours :

$$A_1 = 66,8;\ B_1 = 83,5;\ h = 16,7;\ \text{Bar.} = 756,65;$$
$$T = 14°,0;\ t = 15°,0.$$

Sous une pression manométrique de 2105 millimètres, et après 3200 tours :

$$A_1 = 55,0;\ B_1 = 72,0;\ h = 17,0;\ \text{Bar.} = 754,80;$$
$$T = 15°,0;\ t = 15°,0.$$

Sous une pression manométrique de 2675 millimètres, et après 3800 tours :

$$A_1 = 43,0;\ B_1 = 59,0;\ h = 16,0;$$
Bar., T et t les mêmes que précédemment.

Le 3 novembre. Etat initial du gaz :

$$A = 225,0;\ B = 238,3;$$
temp. de l'air au-dessus du bain = 12°3; Bar. = 757,85;
$$T = 12°,9.$$

Après l'introduction de l'eau :

$A_1 = 222,0$; $B_1 = 235,5$; $h = 13,5$; Bar., T et t les mêmes.

On verse du mercure dans le manomètre jusqu'à la division 75 et après 800 tours :

$A_1 = 224,3$; $B_1 = 236,7$; $h = 12,4$; Bar. $= 758,30$;
$T = 13°,8$; $t = 15°,0$.

Mercure du manomètre à la 775e division et après 1400 tours :

$A_1 = 117,0$; $B_1 = 130,0$; $h = 13,0$; Bar., T et t les mêmes.

Mercure du manomètre à la 1535e division et après 2100 tours :

$A_1 = 72,0$; $B_1 = 85,1$; $h = 13,1$; Bar. $= 757,75$;
$T = 14°,2$; $t = 15°,0$.

Mercure du manomètre à la 2295e division et après 2400 tours :

$A_1 = 49,8$; $B_1 = 63,3$; $h = 13,5$;
Bar. et T les mêmes que précédemment; $t = 15°,1$.

Le 9 novembre, pour l'état initial du gaz, on a relevé les chiffres suivants :

$A = 220,0$; $B = 232,7$; Bar. $= 758,05$;
temp. de l'air au-dessus du bain $= 11°,8$; $T = 12°,3$.

Mercure du manomètre à la 1915e division et après 2100 tours :

$A_1 = 57,4$; $B_1 = 70,9$; $h = 13,5$; Bar. $= 759,50$;
$T = 12°,6$; $t = 15°,0$.

V. *Réduction des expériences.*

Nous avons basé la réduction de ces données de l'expérience sur les simples considérations suivantes :

Par *coefficient d'absorption* nous entendons le volume

de gaz réduit, absorbé par l'unité de volume d'un liquide, et l'expression de volume réduit veut dire : volume de gaz, observé à une température et sous une pression données, et réduit, par le calcul, à o degré de température et à une pression de 760 millimètres. Ainsi, soit V le volume de gaz introduit dans le tube d'absorption, sous la pression P_0, et à la température t, son volume réduit $= \frac{V.P_0}{(1+\alpha t)\,760}$ ou bien $\frac{V_0 P_0}{760}$ si nous désignons par V_0, $\frac{V}{1+\alpha t}$, où α est le coefficient de dilatation du gaz, sous la pression P_0. Cette quantité de gaz, renfermée avec un liquide absorbant dans un tube d'où aucune partie de son volume ne peut s'échapper au dehors, doit nécessairement s'y retrouver en totalité après l'absorption, avec la seule différence qu'avant l'absorption tout ce volume gazeux était visible, et qu'après l'absorption une certaine partie de ce volume s'est, pour ainsi dire, cachée dans le liquide absorbant, et par conséquent le résidu gazeux visible, joint à cette portion de gaz retenue par le liquide, doit être égal au volume initial du gaz. Soient V′ et ν', respectivement, le résidu de gaz visible et sa partie absorbée sous la pression P_1 et à la température t; réduits à zéro et à l'unité de pression, ils deviennent

$$\frac{V_1 P_1}{760} \quad \text{et} \quad \frac{\nu_1 P_1}{760}, \quad \text{ou} \quad V_1 = \frac{V'}{1+\alpha t} \quad \text{et} \quad \nu_1 = \frac{\nu'}{1+\alpha t}.$$

Nous aurons ainsi l'équation

$$\frac{V_0 P_0}{760} = \frac{V_1 P_1}{760} + \frac{\nu_1 P_1}{760}$$

ou bien

$$\frac{\nu_1 P_1}{760} = \frac{V_0 P_0}{760} - \frac{V_1 P_1}{760} = \frac{P_1}{760}\left(\frac{V_0 P_0}{P_1} - V_1\right).$$

Mais si nous désignons par α le volume de gaz réduit, absorbé par chaque unité de volume du liquide, un volume de ce même liquide contenant h de ces unités de

volume en absorbera αh, et par conséquent $\frac{v_1 P_1}{760} = \alpha h$ et $\alpha = \frac{P_1}{760 h}\left(\frac{V_0 P}{P_1} - V_1\right)$.

Si P_1 diffère peu de 760 millimètres, on peut sans trop d'erreur supposer $\frac{P_1}{760} = 1$ et $\alpha = \frac{1}{h}\left(\frac{VP}{P_1} - V_1\right)$, comme le fait Bunsen (p. 139 des *Méthodes gazométriques*); mais, dans nos expériences, les pressions sous lesquelles se faisaient les absorptions allaient en croissant, depuis 1 jusqu'à 5 atmosphères, et par conséquent nous n'avons pu réduire toutes nos données expérimentales qu'à l'aide de la formule

$$\alpha = \frac{P_1}{760 h}\left(\frac{V_0 P_0}{P_1} - V_1\right) = \frac{1}{760 h}\left(V_0 P_0 - V_1 P_1\right).$$

Dans cette formule il y a trois volumes : V_0 ou volume initial du gaz, V_1 ou résidu visible après l'absorption, et h volume d'eau, dont on étudiait le pouvoir absorbant. En outre, il y a deux pressions : P_0 celle sous laquelle on a observé le volume initial du gaz, et P_1 celle sous laquelle l'absorption a eu lieu. La pression P_0 est évidemment la pression barométrique, réduite à zéro et corrigée pour la capillarité, moins la contre-pression de l'intérieur du tube d'absorption, composée du poids de la colonne mercurielle mesuré par la hauteur B — A réduite à zéro, et corrigé pour le ménisque d'après les observations de M. Desains, et puis de la tension des vapeurs d'eau d'après les tables de M. Regnault. La pression P_1 représente aussi une différence entre la pression barométrique augmentée de celle du manomètre, et la contre-pression, composée de celle de la colonne mercurielle introduite dans le tube d'absorption, par la compression du gaz, réduite à zéro et corrigée pour le ménisque; puis du poids de la colonne d'eau [illegible]rimée en mercure, réduite à zéro et corrigée pour le [illegible]isque de l'eau en haut comme en bas; et enfin de la

tension des vapeurs d'eau à la température qui accompagnait l'absorption. Les pressions barométriques étaient déterminées en observant un excellent baromètre de Fortin, appartenant au Collége de France, dont le *nonius* donnait $\frac{1}{20}$ de millimètre ; donc on peut les considérer comme correctes à 0,05. La pression manométrique était déterminée au moins avec la même précision ; quant à la température de la colonne manométrique, sa détermination présentait la même incertitude qu'elle présente en général quand il s'agit d'introduire dans le calcul des expériences les indications d'un long manomètre à branche ouverte. Par une expérience directe, nous nous sommes assurés que le mercure du manomètre, rempli jusqu'en haut, avait dans sa partie supérieure la température de l'air ambiant ; or, comme le bas de ce tube était intimement lié à la cuve d'eau, maintenue rigoureusement à la température t, nous avons réduit la colonne manométrique à zéro, en supposant sa température égale à la demi-somme de la température de l'eau et de l'air ambiant. Mais néanmoins nous signalons cette imperfection comme une petite source d'erreur, assez insignifiante du reste, car elle n'influait que très-peu sur l'exactitude de la détermination du volume gazeux. On sait que le volume du gaz, à la température de l'expérience, était déterminé directement en observant, à l'aide d'une lunette nivelée, le ménisque du mercure et celui de l'eau. Cette hauteur, exacte à $\frac{1}{10}$ de millimètre près, était réduite en centimètres cubes à l'aide d'une table, préalablement calculée d'après les résultats d'un jaugeage soigné, du tube d'absorption, et exacte à $\frac{1}{1000}$ près. Nous n'avons pas cru devoir introduire aucune correction spéciale dans la réduction de ce volume à l'unité de pression, en tenant compte de l'inexactitude de la loi de Mariotte, rigoureusement prouvée par les expériences de M. Regnault ; car, dans les limites de nos expériences, le gaz acide carbonique s'y conforme encore assez bien. Mais

il n'en est pas de même de la réduction des volumes gazeux au zéro de l'échelle thermométrique. M. Bunsen a cru pouvoir la faire en admettant un coefficient de dilatation commun à tous les gaz, notamment en le supposant égal à 0,00366; il a donné même, p. 290-295 de ses *Méthodes gazométriques*, une table des valeurs de $1 + 0{,}00366\,t$ pour toutes les températures, depuis — 2 degrés jusqu'à + 40 degrés, calculée de $\frac{1}{10}$ en $\frac{1}{10}$ de degré. Mais, malgré toute la simplification qu'introduit dans le calcul du coefficient d'absorption l'usage de cette table, il nous a été impossible de suivre en cela l'indication de l'illustre chimiste de Heidelberg. Les expériences de M. Regnault ont mis hors de doute que le coefficient de dilatation du gaz acide carbonique varie entre les limites de pression de $758^{mm},47$ et $3589^{mm},07$, de 0,00036856 à 0,00038598, et cette variation est trop considérable pour que l'on puisse la négliger. Aussi avons-nous calculé une petite table, uniquement pour faciliter les réductions à zéro des volumes de gaz observés pendant nos expériences, et, quoiqu'elle soit assez incomplète, nous croyons devoir la transcrire, ne fût-ce que pour épargner à d'autres la peine de recalculer ces mêmes coefficients, dans les limites de pression de 1 à 5 atmosphères. Les chiffres marqués d'un astérisque sont les résultats des expériences directes de M. Regnault.

Table de quelques coefficients de dilatation du gaz acide carbonique, entre les limites de pression $697^{mm},91$ *et* $3589^{mm},07$.

P	α	P	α	P	α
697,71	0,0036819	1011,47	0,0037019	2188,77	0,0037783
709,84	826	1289,41	211	2369,14	888
712,79	828	1294,52	214	2434,65	926
733,21	841	1341,53	246	2554,12	995
739,79	845	1470,07	325	2738,33	0,0038099
743,67	847	1640,14	452	2807,84	143
744,71	848	1692,86	489	3109,63	319
*758,47	856	1699,99	493	3117,33	324
809,15	887	*1742,93	523	3121,52	326
*901,09	943	2002,06	674	*3589,07	598
952,09	978	2006,74	677		
960,86	984	2052,35	703		

Les volumes d'eau étaient mesurés, comme les volumes de gaz, en ajoutant à la hauteur observée de la colonne d'eau $1^{mm},167$ pour le ménisque supérieur et $0^{mm},469$ pour le ménisque inférieur, ou bien en ajoutant $1^{mm},636$ à la hauteur de cette colonne relevée à la lunette. Ce volume, rigoureusement parlant, dans la limite de nos expériences, devrait rester invariable, mais on a pu remarquer, dans l'exposé des expériences, qu'il variait un peu d'une expérience à l'autre.

Cette variation provenait en partie des inégalités de capacité du tube d'absorption dans les différentes parties de sa longueur; mais comme, après l'élimination de cette cause de différence entre les différentes mesures de la même colonne d'eau, cette différence persistait et allait presque toujours en augmentant, il était évident que cela provenait de ce que, en établissant l'union du tube d'absorption à robinet fermé et du manomètre et en faisant couler le mercure par l'ouverture latérale de l'armature du tube d'absorption (*voyez fig.* 2), on ne parvenait pas à chas-

ser complétement la moiteur qui s'attachait à la surface inférieure du robinet, et qu'en l'ouvrant on introduisait cette mince couche d'eau dans le tube d'absorption. Il en résultait que les diviseurs $760\,h$ allaient en croissant, et si, dans des cas exceptionnels, on remarquait une diminution dans les valeurs de h, cela n'indiquait nullement une perte quelconque du liquide absorbant, mais cela provenait uniquement de ce que quelques parties minimes de l'eau absorbante étaient retenues entre les parois du tube et le mercure. Mais, pour faire voir combien ces différences étaient petites, nous transcrirons les hauteurs des colonnes d'eau mesurées pendant les expériences des 11 et 13 novembre, en les désignant par h_1, h_2, h_3, etc. $h_1 = 16{,}525$, $h_2 = 16{,}680$, $h_3 = 16{,}750$, $h_4 = 16{,}933$, et $h_5 = 16{,}800$. Les volumes correspondants à cette hauteur, calculés par la table de jaugeage, sont :

pour $h_1 = 5^{cc},5358750$,
pour $h_2 = 5{,}557776$,
pour $h_3 = 5{,}568700$,
pour $h_4 = 5{,}647155$,
pour $h_5 = 5{,}567520$;

en sorte que la différence entre le plus grand et le plus petit volume ne dépassait pas $0^{cc},1112805$.

Il est évident qu'en établissant du côté libre de la cuve un tube manométrique uniquement destiné à purger de toute moiteur l'orifice du tube d'absorption replacé dans sa fermeture à baïonnette, on remédiera considérablement à cet inconvénient, si l'on ne parvient pas à détruire complétement cette source d'erreur.

Les expériences que nous venons d'indiquer, réduites comme on vient de le dire, nous ont fourni les résultats suivants, disposés d'après les valeurs croissantes de P_1 :

P_0	V_0	P_0V_0	P_1	V_1	P_1V_1
733,21	70,0452	51357,841092	697,71	68,6420	47892,2098
739,79	74,9339	55435,349881	809,03	62,0094	50167,4649
733,21	70,0452	51357,841092	1289,41	34,4180	44378,9134
739,79	74,9339	55435,349881	1469,95	30,88916	45405,5795
733,21	70,0452	51357,841092	2002,06	20,2311	40503,8761
739,79	74,9339	55435,349881	2188,65	18,5862	40678,6867
734,72	64,6484	50437,352488	2369,02	15,61733	36997,6960
739,79	74,9339	55435,349881	2554,00	14,85714	37945,0334
733,21	70,0452	51357,841092	2738,33	13,2279	36222,3554
739,79	74,9339	55435,349881	3109,51	11,106572	34536,0838

VI. *Démonstration expérimentale de l'… la loi de Henry et Dalto…*

Maintenant, rien n'est plus facile que d… l'acide carbonique, à l'aide de ces donn… l'inexactitude de la loi d'absorption form… et Dalton. En effet, nous avons vu qu'elle… qu'à température égale, les coefficients d'ab… raison directe des pressions; de manière q… gnons par α_1 et α_{1+n} deux de ces coefficien… des pressions P_1 et P_{1+n}, nous aurons

$$\alpha_{1+n} : \alpha_1 = P_{1+n} : P_1, \quad \text{ou bien} \quad \frac{\alpha_{1+n}}{\alpha_1} = \dots$$

Or nous allons montrer que non-seulement… n'a jamais lieu pour le gaz acide carboni… cette différence croît régulièrement avec l'a… pression :

Désignons par a_1, a_1, $\dots a_9$ les quotien… de la table précédente, et par b_1, b_2, $\dots$, … des divisions de P_2 par P_1, P_3 par P_1, $\dots$ … réunissons leurs valeurs numériques et celle…

ces dans une table, nous aurons :

a		b		$a - b$	
a_1	1,2307	b_1	1,1595	$a_1 - b_1$	0,0712
a_2	1,9751	b_2	1,8480	$a_2 - b_2$	0,1271
a_3	2,2903	b_3	2,1068	$a_3 - b_3$	0,1835
a_4	3,0797	b_4	2,8694	$a_4 - b_4$	0,2103
a_5	3,3644	b_5	3,1369	$a_5 - b_5$	0,2275
a_6	3,6920	b_6	3,3938	$a_6 - b_6$	0,2982
a_7	3,9351	b_7	3,6605	$a_7 - b_7$	0,2746
a_8	4,2401	b_8	3,9247	$a_8 - b_8$	0,3152
a_9	4,7671	b_9	4,4567	$a_9 - b_9$	0,3104

Malgré quelques légères anomalies que présentent les ffres réunis dans la troisième colonne de cette table, il bien évident que les différences $(a - b)$ croissent assez ;ulièrement, et qu'il est impossible d'attribuer ce désac-·d avec la loi de Henry et Dalton uniquement à des ·eurs d'observation. Un passage du Mémoire cité de ·nry nous donne l'explication de l'illusion qu'ont fait ître en lui ses propres expériences ; notamment il y dit : En allongeant le tube du manomètre jusqu'à 56 pouces $422^{mm},38$), j'ai obtenu une pression supplémentaire de ux atmosphères, et c'était *l'extrême limite* de l'accrois-ment de pression, car il était impossible de la dépasser ns forcer le tube en caoutchouc » qui reliait son tube ıbsorption au manomètre. Or cette pression était insuffi-nte pour lui indiquer l'inexactitude de ses conclusions, r la courbe parabolique qui représente la relation entre s coefficients d'absorption et les pressions diffère peu de ligne droite dans le voisinage de l'axe des abscisses. En ıtre, les erreurs que, d'après sa manière d'expérimenter, devait nécessairement commettre dans l'évaluation des mpératures de ses volumes gazeux contre-balançaient en ·ie les effets de la compression croissante et rappro-

chaient encore plus la forme de la fonction qu'il cherchait de celle d'une fonction linéaire. Pour faire voir combien l'incertitude d'un dixième de degré de température du volume gazeux peut être nuisible au résultat définitif qu'on veut tirer de la différence des rapports entre les coefficients d'absorption et les pressions, je citerai une expérience que nous avons faite le 15 novembre, pendant laquelle l'eau de la cuve a varié de 14°,9 à 15°,1, et qui nous a donné les résultats suivants :

$\alpha_1 = 1,1701$, $\alpha_4 = 2,7969$, $P_1 = 0^{atm},934$ et $P_4 = 2,227$.

D'où l'on tire

$$\frac{\alpha_4}{\alpha_1} = 2,3895 \quad \text{et} \quad \frac{P_4}{P_1} = 2,3844,$$

donc

$$\frac{\alpha_4}{\alpha_1} - \frac{P_4}{P_1} = 0,0051,$$

de manière que si toutes nos expériences nous avaient conduits à des résultats semblables, nous n'aurions aucun droit de rejeter la loi de Henry et Dalton.

On sait que Saussure a répété les expériences de Henry, et que les chiffres qu'il a obtenus confirmèrent la loi de la proportionnalité des volumes de gaz absorbés et des pressions; mais cela ne doit pas nous étonner, car ayant remplacé la cloche d'absorption assez volumineuse de Henry, par un tube barométrique de 2 centimètres d'ouverture, et ayant conservé pour le reste de l'appareil toute son imperfection primitive, il s'est mis dans des conditions encore plus défavorables que son prédécesseur, pour évaluer exactement les températures de ses volumes gazeux.

Il y aurait encore quelques résultats intéressants à déduire de nos expériences, mais comme nous nous proposons de les reprendre immédiatement, nous espérons pouvoir les publier bientôt, en les étayant d'un plus grand nombre de faits.

SUR LA FERMENTATION DES FRUITS A NOYAU;

PAR M. JOSEPH BOUSSINGAULT.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Avant de procéder à de nouvelles expériences sur la fermentation des fruits, j'ai cru qu'il était intéressant de constater les changements survenus dans le cidre, dans le vin, obtenus en 1864 et 1865, conservés dans un cellier.

Cidre. — Il présentait un léger dépôt. Il était d'un jaune pâle.

Dans 1 litre on a dosé :

	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr		gr
En 1866.....	6,10	45,79	4,08
En 1864.....	7,6	45,50	4,02
	— 1,50	+ 0,29	+ 0,06

La constitution du cidre n'avait pas sensiblement changé; depuis 1864, 1gr,5 de glucose avait disparu, et la faible quantité d'alcool développée ne répondait qu'à la moitié de la matière sucrée éliminée; l'acidité avait à peine augmenté.

Vin rouge de Lamperstloch. — Couleur rouge clair, limpide. Il s'était déposé un sédiment de quelques centimètres cubes renfermant des cristaux de bitartrate de potasse.

Dans 1 litre on a dosé :

	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr		gr
En 1866.....	7,01	93,67	3,63
En 1865.....	7,63	100,27	4,17
	— 0,62	— 6,60	— 0,54

(1) *Voir* la PREMIÈRE PARTIE, *Annales de Chimie*, 4e série, t. VIII, p. 210.

Pendant sa conservation en bouteille, la proportion du glucose est restée à peu près la même, mais les $\frac{7}{100}$ de l'alcool avaient disparu; cependant l'acidité avait diminué, ce qu'explique au reste la précipitation d'une certaine quantité de crème de tartre.

Fermentation des prunes de mirabelle. — La fermentation des prunes de mirabelle faites en 1865 avait présenté des résultats anormaux; on n'avait obtenu que les $\frac{44}{100}$ de l'alcool qu'aurait dû produire le glucose. D'un autre côté, la proportion d'acide développé pendant la fermentation avait été considérable; en effet, en représentant par 100 l'acide contenu dans les prunes, l'acide du produit fermenté l'aurait été par 273. Cependant rien ne paraissait indiquer qu'il y ait eu fermentation lactique ou acétique. On fut alors conduit à se demander si la matière sucrée intervertie par l'acide préexistait en totalité dans les mirabelles à l'état de sucre analogue au sucre de canne, pouvant subir la fermentation alcoolique, ou si elle ne renfermait pas une matière non fermentescible avant l'interversion et que, par conséquent, l'on ne devait pas considérer comme un producteur d'alcool. Dans cette discussion j'ai eu l'occasion de montrer que certaines matières telles que la gomme du prunier, ne fermentant pas sous l'influence de la levûre de bière, fermentent au contraire après avoir été traitées par un acide. Or, comme dans un fruit on dose assez souvent le glucose après l'interversion, la présence d'une substance analogue à celle que l'on vient de signaler ferait que l'on évaluerait trop haut la proportion de la matière fermentescible. Enfin, on avait négligé de rechercher si les mirabelles après la fermentation renfermaient encore une substance capable de donner du glucose par l'action d'un acide. Une nouvelle expérience était donc nécessaire.

Le 25 août, 2419^{gr},8 de mirabelles privées de leurs noyaux ont été mises dans un vase en verre, muni d'un

tube abducteur dont l'extrémité plongeait dans du mercure, disposition prise pour que la fermentation, une fois commencée, continuât en l'absence de l'air atmosphérique. Le 27 août le dégagement du gaz acide carbonique était très-abondant.

La température était de 23 degrés.

Le 28, la fermentation continue avec la même activité, puis elle ne tarde pas à se calmer.

Le 13 septembre, le dégagement gazeux avait presque cessé. En ouvrant le flacon, on sentit une odeur vineuse ayant le parfum de la mirabelle. Les pulpes surnageaient dans un liquide jaune, légèrement trouble. Elles avaient conservé leur couleur initiale, l'oxygène de l'air n'ayant pu pénétrer dans le vase où elles avaient fermenté. Comme dans l'expérience faite l'an passé, il s'était formé un sédiment blanc ressemblant à un dépôt d'amidon.

Après la fermentation, la matière a été jetée sur une passette; on a retiré :

	gr
Liquide	1214,7
Pulpe égouttée	1036,8
Poids des mirabelles après la fermentation	2251,5

Dans 1 kilogramme de pulpe après la fermentation, dosé :

	gr
Glucose	24,165
Alcool	47,40
Acide exprimé en (SO^3,HO)	5,75
Ammoniaque	0,00

Dans 1 kilogramme de liquide fermenté on a dosé :

	gr
Glucose	18,78
Alcool	73,10
Acide exprimé en (SO^3,HO)	6,29
Ammoniaque	0,00

De ces dosages il résulte que la matière fermentée con-

tenait :

	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO
	gr	gr	gr
Dans 1214,7 de liquide...	22,81	88,79	7,64
Dans 1036,8 de pulpes...	25,05	49,14	5,96
	47,86	137,93	13,60

Constitution des mirabelles sans noyaux. — Dans 1 kilogramme on a dosé :

	gr	gr
Glucose.....	93,31	93,31
Sucre interversible.....	79,79 = glucose.	83,99
Acide exprimé en SO^3,HO	7,94	
Ammoniaque.....	0,00	
Glucose total.....		177,30

Dans les 2419gr,8 de mirabelles mises à fermenter, il y avait par conséquent :

Glucose.....	225,79
Sucre interversible.....	193,07
Acide exprimé en (SO^3,HO).....	19,21

Premier résumé.

Mirabelles.	Poids.	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr			gr
Avant la fermentation.	2419,8	429,03	»	19,21
Après la fermentation.	2251,5	47,86	137,93	13,60
	— 168,3	— 381,17	+ 137,93	— 5,61

Les 381,17 de glucose disparu auraient dû donner 194,81 d'alcool ; on en a obtenu 137,9, les 71 centièmes seulement.

Le déficit est considérable, bien que moins fort qu'en 1865, où l'on ne retira que les 48 centièmes de l'alcool théorique. Cette perte paraissait pouvoir être expliquée par l'acidité survenue pendant la fermentation ; mais dans l'expérience que je discute, toutes les précautions avaient été prises pour empêcher l'accès de l'air, et par le fait il

n'y avait pas d'acidification, puisqu'on a trouvé moins d'acide dans les produits fermentés qu'il n'y en avait dans les mirabelles.

En 1865, on avait remarqué qu'en ne faisant intervenir dans la discussion que la lévulose ou le glucose préexistant dans le fruit, sans tenir aucun compte de celui développé par l'interversion, on arrivait à une relation beaucoup plus satisfaisante entre le glucose disparu et l'alcool apparu, ce qui semblait indiquer dans la matière fermentée la présence d'une matière ne réduisant pas la liqueur cuivrique avant d'avoir été traitée par un acide, comme il arrive pour le sucre de canne, mais présentant avec ce dernier cette différence qu'elle ne fermente pas si elle n'a pas été intervertie, et que par cela même on doit retrouver après la fermentation.

Il y a en effet dans les mirabelles fermentées une substance n'agissant sur la liqueur cuivrique qu'après avoir été traitée par un acide; or, comme dans le dosage des matières sucrées du fruit, on a fait intervenir un acide pour faire passer le sucre à l'état de glucose, il est évident qu'on a aussi transformé en glucose cette substance qui n'est pas du sucre, puisqu'après la fermentation nous la retrouvons avec sa propriété caractéristique, celle qui appartient à certaines gommes, c'est-à-dire de ne réduire la liqueur de Fehling qu'après avoir été modifiée par l'action d'un acide. Quand on exprime donc, comme on l'a fait dans le résumé précédent, la matière sucrée fermentescible par la totalité du glucose, on commet une erreur, puisque l'on fait entrer dans le glucose celui fourni par une matière qui résiste à la fermentation.

Pour corriger cette erreur, il convient de déterminer dans la matière fermentée le glucose que produit par l'action de l'acide la matière non fermentescible, et retrancher ce glucose du glucose total trouvé dans le fruit après l'interversion ; c'est ce que l'on a fait, et voici les résultats :

Dans 1 kilogramme de la partie liquide des mirabelles fermentée on avait trouvé :

Glucose.....	18,78	
Après l'ébullition du même liquide, auquel on avait ajouté $\frac{4}{100}$ d'acide chlorhydrique pur, dosé.....	30,94	de glucose.
Glucose développé..... ..	12,16	

On ne saurait affirmer que ces 12gr,16 de glucose proviennent de 11gr,55 de sucre des mirabelles qui aurait échappé à la fermentation; ce qu'il y a de certain, c'est que dans 1 kilogramme du liquide, après l'interversion, il y avait l'équivalent de 30gr,94 de glucose.

Dans 1 kilogramme de pulpe fermentée, on avait trouvé :

Glucose.....	24,165
Après l'action de l'acide, on a dosé glucose....	39,810
Glucose développé.....	15,645

Le glucose, ou la substance quelle qu'elle soit pouvant fournir du glucose, est donc en plus forte proportion dans les mirabelles fermentées qu'on ne l'avait trouvé d'abord; la perte du glucose a donc été réellement moindre que celle que l'on voit figurer dans le premier résumé; avec ces nouvelles données, on obtient le résultat suivant dans l'expérience sur les mirabelles.

Deuxième résumé.

	Poids.	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	gr			gr
Avant la fermentation.	2419,8	429,03	»	19,21
Après la fermentation.	2251,5	78,86	137,93	13,60
	— 168,3	— 350,17	+ 137,93	— 5,61

Le glucose disparu aurait dû produire 178gr,97 d'alcool au lieu de 137gr,93 que l'on a obtenus, les 76 centièmes de l'alcool théorique. Le déficit en alcool, bien qu'atténué, est donc encore considérable, et il n'y a pas lieu de l'attribuer à l'acidification. Si l'on représente par 100 l'acide des mirabelles, l'acide du fruit fermenté serait 78; il y avait eu diminution d'acide pendant la fermentation. On remarquera que la perte de 168gr,3 éprouvée dans la fermentation représente, à très-peu près, le gaz acide carbonique (171gr,6) qu'aurait dû donner le glucose disparu.

Fermentation des zwetschen (prunes). — Le prunier à fruits oblongs, à peau d'un brun foncé, le Zwetschenbaum, est fort cultivé en Alsace; dans le seul arrondissement de Wissembourg on compte 30 000 pruniers produisant en moyenne 6000 hectolitres de prunes. On estime que le tiers de la récolte est consommé frais, ou bien transformé en pruneaux, et que le reste est mis à fermenter.

L'hectolitre de prunes vaut de 5 à 10 francs, et, d'après l'évaluation des brûleurs, de l'hectolitre on retire 16 litres d'eau-de-vie.

La prune du Zwetschenbaum mûrit généralement dans le milieu de septembre; on l'abat à la gaule.

On jugera de la valeur relative de l'eau-de-vie de prunes et de l'eau-de-vie de cerises par leurs prix, le litre de zwetschenwasser, à 54 degrés centésimaux, valant 80 centimes, et le kirschenwasser 2 à 3 francs.

Le 14 septembre, on a disposé un flacon à deux tubulures, de manière qu'un tube abducteur partant de l'une des ouvertures allait s'engager dans une cuve à mercure. Par l'autre goulot, on a introduit 6639gr,6 de zwetschen dont on avait enlevé les noyaux. La fermentation est devenue manifeste le lendemain, sa marche a été très-régulière jusqu'à la fin de septembre, où elle s'est ralentie. Le 9 octobre, il ne se dégageait plus de bulles de gaz qu'à de rares intervalles, l'appareil a été démonté.

lpes étaient rassemblées à la partie supérieure uide rouge sale, un peu trouble; au fond du vase ce léger sédiment blanc ayant l'apparence de , déjà remarqué dans la fermentation des mira- mais on ne voyait pas ce dépôt de lie d'un assez olume, que l'on avait trouvé au fond du vase dans avait eu lieu la fermentation du moût de raisin, du e pommes, et même, comme on le verra bientôt, du zwetschen, d'où il faut conclure que le ferment dé- é pendant la fermentation des prunes en nature en grande partie emprisonné dans le tissu cellulaire nit.

la matière fermentée on a retiré :

	gr
Partie liquide	3989,3
Pulpe égouttée	2231,2
	6220,5

Constitution des zwetschen. — Dans 1 kilogramme de unes privées de noyaux, on a dosé :

	gr	gr
Glucose (lévulose)	76,14	76,14
Sucre (matière interversible)	45,29 = glucose.	47,91
Glucose total		124,05
Acide exprimé en (SO^3,HO)	7,08	
Ammoniaque	0,00	

Dans 1 kilogramme de la partie liquide recueillie après la fermentation :

	gr	
Glucose	7,04	7,04
Substance interversible (sucre?)	3,76 = glucose.	3,96
Glucose total		11.00
Alcool	61,22	
Acide exprimé en (SO^3,HO)	5,80	

Dans 1 kilogramme de pulpes égouttées :

Glucose.....	6gr,37	6gr,37
Substances interversibles (sucre?).....	3,45 = glucose.	3,63
Glucose total.....		10,00

Résumé.

Après la fermentation :	Poids.	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
Liquide.....	3989gr,3	43gr,88	245,82	23gr,10
Pulpes.....	2231,2	22,31	106,03	13,61
	6220,5	66,19	351,85	36,71
Avant la fermentation..	6639,6	823,60	•	47,01
Différence...	— 419,1	— 757,41	+ 351,85	— 10,30

Les 757gr,41 de glucose disparus auraient dû produire 387,11 d'alcool, on en a obtenu 351gr,85, à peu près les 91 centièmes.

Il y a eu diminution dans l'acidité.

Si l'acidité est exprimée par 100, avant la fermentation, l'acidité serait 78 dans le fruit fermenté.

La perte de poids attribuable au dégagement du gaz acide carbonique et à la vapeur d'eau a été de 419 grammes. L'acide carbonique produit par les 757 grammes de glucose détruit ne dépasserait pas 372 grammes.

Jus de zwetschen. — Cette expérience a eu pour objet de comparer le résultat de la fermentation du suc de prunes extrait du fruit à celui de la fermentation de la pulpe.

Le suc a été obtenu en jetant les prunes broyées sur un canevas à larges mailles placé dans un entonnoir.

La liqueur rougeâtre légèrement trouble avait une densité de 1068 à la température de 15°,7.

Le 16 septembre, 800 centimètres cubes de suc, pesant d'après la densité 854 grammes, ont été mis dans un flacon

muni d'un tube de dégagement dont l'extrémité plongeait dans du mercure. La fermentation est devenue manifeste le surlendemain; elle a continué avec calme, le dégagement de gaz ayant toujours eu lieu avec lenteur. Le 9 octobre on l'a considérée comme terminée. Le liquide clair, d'une odeur vineuse, d'une teinte de rubis, reposait sur un sédiment floconneux peu abondant. Le suc fermenté était peu acide à la dégustation; son volume, y compris le sédiment, était 787 centimètres cubes, sa densité étant 1027 (température 15 degrés); il devait peser $808^{gr},25$.

Constitution du suc de zwetschen. — Avant la fermentation.

Dans 1 litre de suc dosé :

Glucose (lévulose).....	76gr,64	76gr,64
Sucre et substances interversibles...	54,50 = glucose.	57,37
Glucose total.....		134,01
Acide exprimé en (SO^3,HO)	7,78	

Après la fermentation.

Dans 1 litre dosé :

Glucose.....	5gr,96	5gr,96
Sucre? (subtances interversibles).....	4,32 = glucose.	4,55
Glucose total.....		10,51
Alcool.....	60,54	
Acide exprimé en (SO^3,HO)	5,02	

Résumé.

	Volumes.	Poids.	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
Avant la fermentation.	800cc	854gr,40	107gr,21	»	6gr,22
Après la fermentation.	787	808,25	8,27	47,64	3,95
	— 13	— 46,15	— 98,94	+ 47,64	— 2,27

Le glucose détruit aurait dû être remplacé par $50^{gr},57$ d'alcool : on en a obtenu $47^{gr},64$, les 94 centièmes. L'acidité a diminué par la fermentation ; en la représentant par 100 dans le suc de prunes, elle devient 64 dans le suc fermenté.

La perte de poids, $46^{gr},15$, n'est pas éloignée du poids de l'acide carbonique, $48^{gr},38$, pouvant provenir du carbone du glucose éliminé. La différence entre l'alcool obtenu et l'alcool déduit de la disparition du glucose a été notablement moins forte dans la fermentation du suc de prunes que dans la fermentation des fruits en nature. On a reconnu que, avant l'interversion par l'acide chlorhydrique, le suc fermenté de zwetschen précipite par l'addition de l'alcool, ce qui rend extrêmement probable que le glucose développé par l'interversion est dû à la modification éprouvée par une matière gommeuse non fermentescible, préexistant dans le fruit.

*Fermentation du suc de l'*Agave americana. — C'est en laissant fermenter la séve de l'agave, recueillie après l'ablation du bourgeon que devait produire la hampe, que les Mexicains obtenaient avant la conquête et obtiennent encore aujourd'hui le *pulque*, la boisson favorite des habitants du plateau de l'Anahuac. La culture de l'agave est des plus importantes par son étendue ; la séve de cette plante, quand elle n'a pas fermenté, fournit un sirop fort recherché, du miel et même du sucre analogue au sucre de canne. Du pulque soumis à la distillation, on retire une eau-de-vie, le *mexical*, tellement estimée, qu'elle fait concurrence aux eaux-de-vie d'Espagne.

Le pulque, par sa teneur en alcool, par sa saveur douce quand la fermentation n'est pas achevée (*pulque dulce*), par son goût assez acerbe (*pulque fuerte*) alors que tout le principe sucré a été transformé, a quelque ressemblance avec le cidre. Il est cependant différent par une odeur des plus désagréables, rappelant celle de la viande faisandée et

évidemment développée pendant la fermentation, puisque le moût extrait de l'agave est inodore.

On est, au reste, partagé sur la cause de la fétidité du pulque; les uns l'attribuent à la peau de bœuf dont sont faites les outres contenant le moût fermenté, affirmant que la boisson n'est aucunement fétide quand elle fermente dans des vases en terre (*tinajas*); les autres, au contraire, soutiennent que la mauvaise odeur résulte de la fermentation, et qu'elle provient surtout de la grande quantité de matière azotée contenue dans le moût. Il était à désirer que l'on pût se procurer de la séve ou du sirop d'agave pour constater si, dans une fermentation normale, le pulque posséderait encore cette odeur repoussante d'une viande très-faisandée ou de vieux fromage. Grâce à la complaisance de M. Dreyer, pharmacien-major aux hôpitaux militaires du Mexique, j'ai pu examiner le suc de l'agave et le soumettre à la fermentation. Le suc avait été récolté le 22 février sur une variété de maguey à feuilles lancéolées (*manso fino*), qui donne un des meilleurs pulques connus. L'envoi fait par M. Dreyer comprenait :

1° Du suc porté à la température de l'ébullition (93 degrés) et mis immédiatement en bouteilles.

2° Environ 1 kilogramme de sirop résultant de l'évaporation de 10 kilogrammes du même suc.

Ces deux produits sont arrivés en Europe dans un parfait état de conservation.

Le suc était, à l'état naturel, à peu près incolore, opalin. L'opalescence n'a pas disparu par un long repos; le liquide sucré est resté laiteux; au fond des bouteilles, il y avait un dépôt blanc, léger, consistant en une matière organique très-azotée, probablement de l'albumine coagulée pendant l'ébullition.

Le sirop, représentant environ dix fois son poids de suc normal, était jaune clair, de la consistance du miel, d'une saveur sucrée fort agréable; de nombreux cristaux de sucre étaient rassemblés au fond du vase.

Le suc d'agave conservé avait une densité de 1046 à la température de 15°, 2. L'analyse a indiqué :

	Dans 1 litre.	Dans 1000 parties.
	gr	
Glucose (lévulose).....	27,68	26,45
Sucre.....	64,55	61,71
Acide malique??.....	3,70	3,53
Gomme mucilage.....	5,70	5,45
Albumine.....	10,60	10,13
Ammoniaque toute formée.	0,06	0,06
Substances minérales : potasse, chaux, acide phosphorique, magnésie, silice.	6,50	6,21
Matières sèches.....	118,79	113,54
Eau (par différence).....	927,21	886,46
	1046,00	1000,00

Par une dessiccation à l'étuve chauffée à 110 degrés, on a eu : matières sèches, 118gr,8.

Ce n'est pas le suc en nature que l'on a fait fermenter, c'est le suc amené à l'état sirupeux; mais comme, en prenant la quantité jugée nécessaire pour l'opération, on a laissé dans le flacon des cristaux de sucre, le sirop employé ne possédait pas exactement la constitution du suc normal : le rapport entre la proportion du glucose et celle du sucre cristallisable ne devait pas être le même.

Le 7 juillet, on a ajouté à provenant du suc réduit au dixième.....	110cc	de sirop d'agave
	992	d'eau;
	1102	
on a prélevé pour les essais....	80	du liquide sucré;
	1022	
on y a délayé.....	65	de levûre de bière bien lavée.
Le volume mis à fermenter était	1087	

La fermentation, faite en vase clos, a eu lieu assez lentement; elle n'a paru terminée que le 15 juillet : les bulles de gaz ne se dégageaient plus qu'à de rares intervalles.

Le liquide fermenté possédait l'apparence du petit-lait, même après avoir été filtré.

Son odeur était légèrement vineuse.

Le pulque qui avait fermenté dans ces circonstances n'avait pas la fétidité d'un pulque envoyé du Mexique en 1865.

Une lie assez épaisse était rassemblée au fond du vase, et plus tard on a constaté que le suc d'agave qu'on laissait séjourner sur cette lie acquérait une odeur fort désagréable, rappelant celle du pulque *fuerte* de l'Anahuac. Cette odeur serait donc causée par la putréfaction de ce ferment, car, d'après les renseignements qui nous sont parvenus, le pulque *dulce*, qui est consommé bien avant que la fermentation soit achevée, n'est pas nauséabond comme le pulque *fait*, celui qui est resté en contact avec le ferment, avec la lie, après la destruction complète du glucose.

On a retiré du suc d'agave ayant fermenté sous l'influence de la levûre de bière :

Liquide opalescent.....	1000	centimètres cubes.
Liquide troublé par le ferment.	78	»
	1078	»
Avant la fermentation, on avait.	1087	»
Diminution de volume.....	9	»

Constitution du suc d'agave. — Dosé : dans 1 litre, avant l'addition de la levûre de bière :

	gr		gr
Glucose.....	30,94		30,94
Sucre.....	34,02	= glucose	35,81
Glucose total.....			76,75
Acide exprimé en (SO^3, HO).	0,35		
Ammoniaque..	0,05		

Après la fermentation, dosé dans 1 litre :

Glucose.....	traces
Alcool.....	35,37
Acide exprimé en (SO^3, HO)...	1,66
Ammoniaque.....	0,038

Résumé.

	Volumes.	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3, HO.	Ammoniaque.
	cc	gr	gr	gr	gr
Avant fermentation.	1087	78,44 (1)	»	0,36	0,06
Après fermentation.	1078	0,00	38.10	1,79	0,04
	—9	—78,44	+38,10	+1,43	—0,02

Le glucose disparu aurait dû former théoriquement 40gr,1 d'alcool; on en a obtenu 38gr,1, les 95 centièmes. La différence est assez faible et causée très-probablement par la levûre de bière, qui a pu introduire un peu d'alcool et même un peu d'acide. Cette expérience prouve que le suc d'agave mis à fermenter avec une levûre fraîche, inaltérée, donne un pulque dont l'odeur n'est nullement repoussante; d'où il est peut-être permis de conclure que le pulque préparé au Mexique doit l'odeur qui le caractérise à ce que la fermentation de l'agave *miel* est provoquée et entretenue par un ferment liquide et nauséabond, une sorte de levain que l'on se procure en laissant aigrir et putréfier du suc d'agave.

Cidre. — Dans trois expériences faites en 1864 et en 1865, on a vu l'acidité du jus de pommes diminuer pendant la fermentation, contrairement à ce que l'on avait constaté dans les fermentations des cerises et du raisin. En représentant par 100 l'acidité initiale du moût, on

(1) Le glucose, l'acide, l'ammoniaque, se rapportent aux 1022 centimètres cubes du suc auxquels on avait ajouté 65 grammes de levûre de bière.

a trouvé 92,91 et 84 pour l'acidité du cidre. On a jugé qu'il convenait de contrôler ces résultats.

Le 17 septembre 1866, on a pris à la gouttière du pressoir du jus provenant de plusieurs variétés de pommes. Le moût était d'un jaune pâle, à peine troublé, sucré, peu acide au goût. Sa densité était 1050; on en a mis 10 litres dans un ballon muni d'un tube abducteur, se rendant dans une cuve à mercure.

Le dégagement gazeux, d'abord assez soutenu, s'est bientôt modéré.

Le 22 octobre, le liquide était limpide, presque incolore; au fond du ballon il y avait un dépôt de lie peu abondant. Le cidre a été décanté, et l'on a remarqué qu'au contact de l'air il a pris une teinte jaune, assez foncée, comme, au reste, cela arrive fréquemment.

Le volume du cidre, y compris celui de la lie que l'on a recueillie à part, a été de $9^{lit},968$, sa densité 1006,0, à la température de 13°,9.

Constitution du suc de pommes. — Avant la fermentation, dosé dans 1 litre :

Glucose.....	$82^{gr},46$	$82^{gr},46$
Sucre (matière interversible)...	23,50 = glucose.	24,74
Glucose total.....		107,20
Acide exprimé en (SO^3,HO)....	4,95	

Après la fermentation, dosé dans 1 litre de cidre :

Glucose.....	$6^{gr},46$	$6^{gr},46$
Sucre? (matière interversible)..	2,43 = glucose.	2,62
Glucose total.....		9,08
Alcool.....	44,98	
Acide exprimé en (SO^3,HO)....	2,53	

Pendant la fermentation, une partie du sucre aurait été détruite, et dans le cidre on a retrouvé $2^{gr},43$ par litre,

mais rien ne prouve que ce soit réellement du sucre qui, ayant résisté au ferment, ait été interverti par l'acide.

Résumé.

	Volumes.	Poids.	Glucose.	Alcool.	Acide exprimé en SO^3,HO.
	lit	gr	gr	gr	gr
Avant fermentation...	10,000	10500,0	1072,00	»	49,50
Après fermentation...	9,968	10027,8	90,51	448,56	25,22
Différence.....	— 0,032	—472,2	— 981,49	+448,56	—24,28

Le glucose manquant aurait dû donner, d'après la théorie, 501gr,64 d'alcool; on en a obtenu 448gr,56, les 89 centièmes. L'acide carbonique formé devait s'élever à 480 grammes; la perte de poids constatée, attribuable au dégagement de ce gaz, a été 472 grammes : la différence est faible si l'on considère que le cidre a dû retenir de l'acide carbonique en dissolution.

Dans cette expérience, faite à l'abri de l'air, l'acidité a diminué de moitié pendant la fermentation; aussi le liquide fermenté était-il *plat* au goût. On remarque d'ailleurs que les cidres qui se colorent fortement au contact de l'air, qui se *tuent*, sont très-peu acides, et l'on sait que l'on peut remédier à cet accident, qui déprécie le produit, en faisant intervenir de l'acide tartrique. C'est ce qui arrive quand on fait séjourner le cidre sur les marcs de vin; il ne se colore plus à l'air et en même temps sa conservation est plus assurée. Cette disparition constante d'acide pendant la fermentation tend à faire présumer la présence d'un glucose à réaction acide dans le suc de pommes.

Cerises fermentées. — Dans les expériences faites l'année dernière, on a constaté dans le produit de la fermentation des cerises de très-notables proportions d'une matière sucrée, résistant à l'action du ferment et qui cependant réduisait la liqueur de Fehling, et de plus on reconnut que les liquides fermentés contenant cette matière sucrée ne fermentaient pas sous l'influence de la levûre de bière. La conclusion à laquelle on s'arrêta fut que cette matière su-

crée, rencontrée dans les cerises fermentées, n'était pas fermentescible, ou bien qu'elle était simplement de la lévulose, dont la résistance à l'action du ferment dépendait de circonstances que l'on n'avait pu saisir (1).

Cette année, je me suis borné à vérifier les faits observés en 1865, en dosant le principe sucré réducteur de la liqueur de Fehling, dans des cerises dont la fermentation était achevée, puisque le brûleur allait les faire passer par l'alambic.

Dans du vin de cerises, puisé au milieu des pulpes dans divers tonneaux, on a trouvé, par litre :

	Glucose.
I.....	42 grammes.
II.....	39 »
III.....	46 »

Le vin de cerises renfermait donc de 4 à 5 pour 100 de glucose réducteur. Les sucs fermentés des autres fruits n'en contiennent pas une proportion aussi forte. Ainsi, en groupant les résultats consignés dans ce travail, on voit que dans 100 parties de suc on a trouvé glucose ayant échappé à la fermentation :

Vin (1864).....	0,4
Cidre.....	0,8
Cidre.....	0,4
Vin (1865).....	0,8
Mirabelles.....	1,2
Mirabelles (1866).....	1,9
Zwetschen.....	0,7
Zwetschen.....	0,6
Suc d'agave.....	0,0
Cidre.....	0,6

En moyenne moins d'un centième. En excluant les mirabelles, les sucs fermentés ne contenaient pas au delà de

(1) *Voir* les *Annales du Conservatoire des Arts et Métiers.*

4 à 8 millièmes de glucose réducteur. J'ai remarqué dans les premières expériences que le glucose persistant du vin de cerises n'avait pas fermenté après une addition de levûre : c'est ce que j'ai encore constaté cette année.

I. On a introduit dans un flacon tubulé 500 centimètres cubes d'eau, tenant en dissolution $19^{gr},91$ de sucre candi sec, puis 20 centimètres cubes de levûre de bière.

Quelques heures après, la fermentation s'est manifestée, le dégagement de gaz a continué jusqu'au lendemain. Deux jours après on a filtré pour avoir le ferment. Dans le liquide, le réactif cuivrique n'a pas indiqué la moindre trace de glucose, le sucre avait été transformé en totalité; ce résultat montrait l'efficacité de la levûre de bière employée.

II. A 500 centimètres cubes de vin de cerises prêt à être distillé, renfermant par litre 40 grammes de sucre réducteur, on a ajouté 20 centimètres cubes de levûre de bière. Il n'y a pas eu le moindre indice de fermentation; en cinq jours il ne s'est pas dégagé une bulle de gaz, et l'on a retrouvé dans le liquide, à 1 gramme près, le sucre réducteur.

Dans la suite de ce travail, je chercherai à isoler le sucre réducteur non fermentescible renfermé dans le vin de cerises, afin de reconnaître s'il diffère réellement de la lévulose.

ÉTUDE DES DENSITÉS ET DILATATIONS DE LA BENZINE ET DE SES HOMOLOGUES;

PAR M. V. LOUGUININE.

§ I. — *Introduction.*

Les belles synthèses de MM. Fittig et Tollens ont complétement expliqué la constitution des hydrocarbures de la série aromatique. La théorie fondée sur ces synthèses a permis de produire de nombreux hydrocarbures isomères et d'en prévoir un plus grand nombre encore. Une étude approfondie des propriétés chimiques des corps de cette série a prouvé que les diverses parties de leur molécule présentaient divers degrés de résistance à l'action d'agents destructeurs, oxydants, par exemple; elle a démontré en outre que les produits de substitution obtenus en partant de ces hydrocarbures avaient des propriétés différentes suivant les conditions dans lesquelles la substitution se faisait.

Toutes ces données purement chimiques peuvent être considérablement éclaircies par l'étude de quelques-unes des propriétés physiques de ces corps, et sous ce rapport on peut espérer des résultats très-intéressants d'une étude parallèle des tensions des vapeurs, des dilatations et des capacités calorifiques des corps de la série aromatique.

J'ai commencé la série des travaux que je compte entreprendre dans cette direction par l'étude des densités et par suite des dilatations de la benzine, du toluène, xylène et des deux cymènes, celui obtenu par l'essence de cumin et celui qui se retire du camphre par sa déshydratation plus ou moins directe, c'est-à-dire de toute la série des hydrocarbures aromatiques, moins le cumin, que je n'ai pu me procurer à un degré de pureté suffisant.

Je me suis servi dans ces recherches de la belle méthode

que M. Regnault a donnée pour prendre les densités des liquides à différentes températures, et que M. Rosetti a appliquée à la détermination du maximum de densité de l'eau. Je renvoie donc au travail de M. Rosetti, publié en extrait dans les *Annales de Chimie et de Physique*, t. X de la 4e série, pour la description de cette méthode et les détails de la manipulation, en me contentant d'indiquer les quelques petites modifications que j'ai apportées à sa manière d'opérer.

Pour remplir l'appareil du liquide à étudier, je me suis servi d'un entonnoir en verre auquel était soudé un tube fin en platine. Ce tube était introduit dans la tige de l'appareil et servait à y faire pénétrer le liquide, tandis que l'air s'échappait par l'interstice entre la tige et le tube de platine.

Comme les quantités de liquide dont je pouvais disposer variaient beaucoup pour les différents corps que j'étudiais, je me suis servi d'appareils de grandeurs différentes indiqués par les numéros : n° 3 grand, n° 1 moyen, n° 3 petit et n° 1 petit. J'ai déterminé pour chacun de ces appareils le coefficient de dilatation cubique du verre aux températures de 25, 50, 75 et 100 degrés, d'après la méthode indiquée dans le travail de M. Rosetti cité plus haut; de plus, les capacités de ces appareils jusqu'à la division 100 de leur tige, la capacité de chacune des divisions et le poids de l'air remplissant l'appareil.

J'ai déterminé la densité de chacun des hydrocarbures que j'ai étudiés à différentes températures, à commencer par celle de la glace fondante, et en allant pour les homologues de la benzine jusqu'à celle donnée par l'appareil à ébullition de l'eau. Pour les températures intermédiaires, je me suis servi d'un bain d'eau chauffé par une lampe de gaz à vis micrométrique permettant de régler la flamme; un agitateur rendait la température de ce bain d'eau uniforme. Dans ce bain plongeait l'appareil, et, de chaque

côté, un thermomètre, de manière que leur colonne de mercure, sauf à peu près 5 millimètres, se trouvait dans l'eau, ce qui permettait de se passer pour les thermomètres de toute correction.

Les thermomètres dont je me suis servi dans ces expériences ont été fabriqués par M. Fastré. Ils étaient à échelle arbitraire; à peu près 6,691 divisions de l'un et 6,824 divisions de l'autre correspondaient à 1 degré centigrade. Les lectures se faisaient à la lunette, ce qui permettait de reconnaître avec assez de précision $\frac{1}{10}$ de division ou $\frac{1}{60}$ de degré. C'est donc dans ces limites que la détermination des températures peut être regardée comme précise. Il va sans dire que, pour chaque série d'expériences, je déterminais la valeur, en divisions des deux thermomètres, du degré centigrade, et cela en prenant le point où s'arrêtait leur colonne de mercure dans la glace fondante et dans l'appareil à ébullition, et en notant la hauteur barométrique.

Les lectures se faisaient de manière à avoir d'abord pour les deux thermomètres et le liquide dans la tige de l'appareil une série de nombres ascendants; après quoi je diminuai la flamme sous le bain d'eau, de manière que les nombres observés sur les thermomètres et l'appareil commencent à décroître; entre cette décroissance et le mouvement ascendant, on avait quelques moments stables où les colonnes de mercure des deux thermomètres et la colonne de liquide dans la tige de l'appareil restaient immobiles. Ce sont ces nombres que je notai.

Les pesées pour l'étude des appareils et la détermination des coefficients de dilatation du verre ont été faites à l'aide de la grande balance du laboratoire de physique du Collége de France construite par M. Deleuil, et pouvant, à la charge de 5 kilogrammes dans chaque plateau, indiquer encore une variation du poids de 1 milligramme.

Les pesées, lors de l'étude des densités des hydrocarbures, ont été faites à l'aide d'une balance de précision que

M. Deleuil m'a livrée, qui indique $\frac{1}{10}$ de milligramme à la charge de 250 grammes dans chaque plateau.

La formule dont je me suis servi pour la détermination des densités est la même que celle employée par M. Rosetti. Elle est

$$d = \frac{P_t}{V_0(1 + k_t) \mp mw}.$$

P_t est le poids du liquide remplissant l'appareil jusqu'à une division, distante de m divisions de la division 100 de la tige de l'appareil.

V_0 le volume de l'appareil à zéro jusqu'à la division 100; k le coefficient de dilatation cubique du verre de l'appareil à la température de l'expérience t, w le volume d'une division de la tige de l'appareil.

La principale difficulté que j'ai rencontrée dans mon travail et que je n'ai pu vaincre qu'en partie consistait dans la purification suffisante des hydrocarbures à étudier.

Mon illustre maître, M. Regnault, dans le laboratoire duquel, au Collége de France, ces expériences ont été faites, m'avait prévenu de la difficulté que je rencontrerais de me procurer des substances suffisamment pures pour un travail aussi délicat que celui que j'entreprenais.

Il savait par expérience le peu de valeur qu'il faut attribuer à l'un des moyens les plus usités pour juger de la pureté des liquides, la stabilité de leur point d'ébullition, et sur son conseil je cherchai pour cela d'autres garanties. Je tâchai, ou bien d'obtenir les corps à étudier en les extrayant de sources différentes, ou bien de les faire passer par une combinaison définie. Je purifiai le toluène et le xylène en les transformant en acides sulfoconjugués que je décomposai après par distillation.

J'ai eu un moment l'espoir de séparer mes hydrocarbures par congélation. En supposant qu'un mélange, composé en grande partie de toluène et de petites portions de benzine et de xylène, pût être congelé, on avait quelque

chance d'obtenir un produit pur en laissant écouler les parties fondantes en premier lieu, et devant surtout contenir du xylène comme le corps le plus difficilement solidifiable (à supposer que la difficulté de congélation allât en augmentant pour les homologues supérieurs de la série), en recueillant les parties fondantes après cela, et en rejetant le restant des cristaux qui devaient surtout contenir de la benzine. Dans l'espoir de pouvoir, à l'aide de ce moyen, arriver à purifier les hydrocarbures que j'avais à ma disposition, une tentative de leur solidification fut faite sous la surveillance de M. Regnault, auquel je dois ici exprimer ma profonde gratitude pour les conseils et l'appui qu'il m'a donnés dans le courant de ces recherches. Les hydrocarbures, placés dans de petites éprouvettes, furent soigneusement entourés d'acide carbonique solide : un thermomètre à alcool plongeant dans le liquide indiquait la température. La tentative de solidification ne réussit pas. Quoique le thermomètre marquât environ — 80 ou — 79 degrés, ni le toluène, ni le xylène, ni les deux cymènes ne furent solidifiés. Tous ces liquides prirent, à cette basse température, un aspect laiteux ; on voyait nager dans tous des particules blanches solides, mais la masse est restée parfaitement liquide. (Nous n'avons jamais employé plus de 5 centimètres cubes par essai.)

Il était donc constaté qu'aucun des homologues de la benzine n'est solidifiable, même à la température de — 80 degrés.

Il était intéressant de profiter de l'occasion pour voir l'action d'un froid intense sur le mélange d'un corps facilement congelable et d'un corps que nous n'avions pu solidifier. Dans ce but, un mélange de parties égales de benzine cristallisable et de toluène fut entouré d'acide carbonique solide ; mais, même à — 80 degrés, il est resté parfaitement liquide.

Cette tentative ayant échoué, je dus me rabattre sur des

méthodes spéciales pour chacun des hydrocarbures que j'étudiais. Je commençai mes recherches par la benzine.

§ II. — *Benzine.*

Je devais à l'obligeance de M. Couppier, fabricant de couleurs d'aniline, près Paris, de la benzine dont le point d'ébullition était de 82 à 83 degrés. Je soumis cette benzine à une série de cristallisations, et cela d'après deux procédés différents. D'abord je laissai la benzine se prendre en masse en gros cristaux, que je comprimai fortement entre des feuilles de papier buvard. Je répétai cette opération d'abord deux fois, et je mis de côté une portion ainsi obtenue pour en étudier la densité, et je soumis le restant du liquide à deux autres cristallisations et compressions; après quoi je le mis de côté pour l'étude de sa densité. Une autre partie de la même benzine fut, sur l'indication de M. Reguault, traitée différemment.

Il est évident que si la benzine dont je disposais était absolument pure, on pouvait en séparer une portion de cristaux, séparer dans la partie restée liquide une nouvelle portion de cristaux, et ainsi de suite, et les liquides provenant de tous ces différents cristaux devaient avoir la même densité; c'est ce qui aurait eu lieu pour l'eau, par exemple. C'était donc là surtout un moyen de contrôle.

La benzine fut entourée de mélange réfrigérant (glace pilée et un peu de neige). Quand la moitié de la masse fut transformée en cristaux, on la mit sur un entonnoir fermé par un peu d'amiante, et on laissa égoutter la partie restée liquide. Les cristaux fondus formèrent une première portion à étudier.

La partie restée liquide à la première cristallisation fut de nouveau soumise à l'action du même mélange réfrigérant, et cette fois fortement agitée pour éviter la formation de gros cristaux qui pouvaient contenir du liquide dans les interstices, et laisser, au contraire, la benzine se

prendre en une espèce de neige. Quand la moitié en fut prise en neige, on la laissa égoutter sur de l'amiante, et cette neige forma une nouvelle portion à étudier.

Dans la partie restée liquide, on sépara une nouvelle portion sous forme de neige, et la portion restée liquide après ces trois cristallisations fut étudiée séparément.

Outre la benzine de goudron de houille fractionnée et purifiée de cette manière, je préparai de la benzine en distillant de l'acide benzoïque (des herbivores) avec trois fois son poids de chaux. L'hydrocarbure ainsi obtenu fut secoué avec de la solution de potasse pour enlever les traces d'acide benzoïque entraîné à la distillation, la benzine fut desséchée sur du chlorure de calcium et distillée pour l'avoir limpide. La benzine ainsi préparée avait un point d'ébullition variant de 80 à 81 degrés. Une partie en fut mise de côté pour l'étude de sa densité; la plus grande partie soumise à une solidification partielle, comme il a été expliqué plus haut, et séparée ainsi en partie qui a cristallisé et celle qui est restée liquide.

Les densités du liquide provenant de ces différentes sources ont été étudiées avec l'appareil n° 3 grand, dont la capacité $= 57^{cc},5978$. L'expérience donna les résultats suivants :

Portion n° 1.

Benzine deux fois cristallisée en gros cristaux et comprimée (benzine provenant de goudron de houille).

A zéro, la benzine était restée parfaitement limpide.

	Densité.
0,00.....	0,8974
0,82.....	0,8965
4,56.....	0,8926
7,29.....	0,8870
16,02.....	0,8806
26,95.....	0,8689
38,65.....	0,8566

	Densité.
47°,37.....	0,8472
58,54.....	0,8351
66,78.....	0,8259
69,30.....	0,8232

Portion n° 2.

La benzine de la portion précédente a été soumise encore à deux cristallisations et à deux compressions, en tout à quatre cristallisations (benzine provenant de goudron de houille).

A zéro, commencement de formation de cristaux; le liquide devient laiteux, mais ne se prend pas en masse.

	Densité.	Volume correspondant.
0°,00.....	0,8995	1,0000
7,03.....	0,8922	1,0082
13,78.....	0,8813	1,0207
26,10.....	0,8719	1,0317
35,51.....	0,8619	1,0456
45,69.....	0,8509	1,0571
55,74	0,8400	1,0708
69,29.....	0,8252	1,0900

Portion n° 3.

Premiers cristaux séparés de la benzine et égouttés sur un tampon d'amiante (benzine provenant de goudron de houille).

A zéro, la masse s'est prise en cristaux d'un coup, au contact d'un torillon de papier.

	Densité.	Volume correspondant.
8°,67.....	0,8896	1,0111
13,16.....	0,8849	1,0164
23,20.....	0,8744	1,0287
33,79.....	0,8629	1,0424
45,55.....	0,8504	1,0576
53,52.....	0,8417	1,0687
62,97.....	0,8314	1,0819
74,12.....	0,8180	1,0996

Portion n° 4.

Provenant de neige séparée dans la partie restée liquide à la séparation de la portion n° 3.

A zéro, le liquide s'est troublé, mais n'a pas été pris en masse.

	Densité.	Volume correspondant.
°		
0,00.....	0,8981	1,0016
7,15.....	0,8901	1,0106
13,57.....	0,8839	1,0176
27,18.....	0,8695	1,0345
38,69.....	0,8571	1,0495
53,46.....	0,8412	1,0693
68,20.....	0,8251	1,0902

Portion n° 5.

Provenant de la neige séparée dans la partie restée liquide à la séparation de la portion n° 4.

A zéro, le liquide a cristallisé, mais pas d'un coup; il a commencé par devenir laiteux.

A 4°,36 et même 7°,87, il était encore trouble.

	Densité.
°	
4,36.....	0,8851
7,87.....	0,8826
13,64.....	0,8766
25,43.....	0,8642
34,95.....	0,8542
45,32.....	0,8431
54,26.....	0,8335
65,06.....	0,8217
71,43.....	0,8148

Portion n° 6.

Restée liquide après toutes les séparations successives des cristaux qui ont donné les portions n° 3, n° 4 et n° 5.

A zéro, parfaitement limpide.	Densité.
0,00.....	0,8781
15,02.....	0,8627
37,48.....	0,8395
53,93.....	0,8220
72,20.....	0,8023

Portion n° 7.

Benzine d'acide benzoïque avant séparation en partie cristallisée et liquide.

Dans la glace, à zéro, la masse s'est prise en cristaux avec contraction considérable.

	Densité.	Volume correspondant.
4,07.....	0,8949	1,0051
6,18.....	0,8927	1,0076
8,83.....	0,8899	1,0108
17,83.....	0,8802	1,0219
27,75.....	0,8699	1,0340
38,42.....	0,8585	1,0478
48,17.....	0,8480	1,0607
56,40.....	0,8390	1,0721
63,58.....	0,8311	1,0823
70,43.....	0,8235	1,0923

Portion n° 8.

Neige séparée de la benzine d'acide benzoïque étudiée précédemment.

A zéro, prise en cristaux.	Densité.	Volume correspondant.
7,37.....	0,8912	1,0093
15,98.....	0,8821	1,0197
24,15.....	0,8734	1,0299

	Densité,	Volume correspondant.
35°,14.....	0,8617	1,0439
45,21.....	0,8510	1,0570
53,93.....	0,8413	1,0692
64,77.....	0,8295	1,0844
74,68.....	0,8185	1,0990

Portion n° 9.

Benzine d'acide benzoïque restée liquide après la séparation des cristaux de la portion précédente.

A zéro, prise en masse.

	Densité.	Volume correspondant.
10°,41.....	0,8881	1,0128
16,66.....	0,8816	1,0203
27,91.....	0,8696	1,0344
38,09.....	0,8582	1,0481
47,65.....	0,8484	1,0602
54,97.....	0,8404	1,0703
63,35.....	0,8313	1,0820
75,01.....	0,8170	1,1010

L'étude des courbes qui représentent les densités de ces neuf portions de benzine nous amène aux conclusions suivantes :

Les trois courbes de la benzine de l'acide benzoïque sont assez rapprochées entre elles et des courbes correspondantes aux deux premières cristallisations extraites de la benzine de goudron de houille; elles sont également assez rapprochées de la courbe qui correspond à de la benzine quatre fois cristallisée et comprimée. Néanmoins, je crois pouvoir regarder la benzine provenant de l'acide benzoïque et ayant cristallisé, comme la plus pure des six portions en question, et c'est par rapport à elle que j'ai calculé la table ci-jointe des densités de la benzine de 5 en 5 degrés. Pour faire cette table, j'ai d'abord construit la courbe des expériences qui m'a donné une des colonnes de la table, et j'ai calculé

d'après mes expériences une formule empirique qui m'a donné une autre colonne de nombres. Les nombres des deux colonnes se rapprochent assez entre eux pour que la formule puisse être regardée comme l'expression des données de l'expérience.

La table des volumes correspondants a été faite en prolongeant jusqu'à zéro les courbes des densités des six portions de benzine que nous pouvons regarder comme les plus pures, et en prenant comme unité la moyenne des six valeurs de d_0 obtenue de cette manière; cette moyenne a été trouvée $= 0{,}8995$.

C'est à cette moyenne prise comme unité que j'ai rapporté le volume de la benzine de l'acide benzoïque qui a cristallisé, et c'est de cette manière que j'ai calculé la table ci-jointe des volumes de la benzine de 5 en 5 degrés. J'ai répété pour la table des volumes ce que j'ai fait pour les densités. Les nombres tirés des expériences me servirent à tracer une courbe qui permit de calculer une colonne de nombres; une formule empirique calculée d'après trois expériences en donna une autre. Ici encore, la concordance entre les deux colonnes est assez satisfaisante, et la formule empirique peut être regardée comme l'expression de l'expérience. La formule empirique qui relie les volumes aux températures donne pour le coefficient de dilatation de la benzine

$$\frac{dv}{dt} = 0{,}00116 + 0{,}000002226 . 2t.$$

Tables des densités et volumes de la benzine calculés d'après les courbes d'expériences et d'après les formules :

$$d = 0{,}8995 - 0{,}001047\,t - 0{,}0000004497\,t^2,$$
$$v = 1{,}0000 + 0{,}00116\,t + 0{,}0000022261\,t^2.$$

	Calculés d'après les formules.		Calculés d'après les courbes d'expériences.	
	Densité.	Volumes.	Densité.	Volumes.
0°.....	0,8995	1,0000	0,8995	1,0000
5	0,8943	1,0059	0,8939	1,0063
10	0,8890	1,0118	0,8887	1,0122
15	0,8838	1,0179	0,8833	1,0183
20	0,8784	1,0241	0,8780	1,0245
25	0,8730	1,0304	0,8726	1,0308
30	0,8676	1,0368	0,8673	1,0371
35	0,8622	1,0433	0,8620	1,0435
40	0,8568	1,0500	0,8567	1,0500
45	0,8514	1,0563	0,8512	1,0567
50	0,8459	1,0636	0,8468	1,0622
55	0,8404	1,0705	0,8402	1,0706
60	0,8349	1,0776	0,8349	1,0774
65	0,8293	1,0848	0,8293	1,0846
70	0,8238	1,0921	0,8238	1,0919
75	0,8182	1,0995	0,8181	1,0995
80	0,8126	1,1070	0,8129	1,1065

L'étude que j'ai faite prouve :

1° Que la benzine ne peut être considérée comme pure que si elle se solidifie à zéro, ou si elle possède à zéro une densité égale à 0,8995;

2° Que la congélation de la benzine, comme celle de l'eau, se fait quelquefois brusquement au contact d'un corps étranger; qu'elle est toujours accompagnée d'une violente contraction;

3° La benzine ne possède pas de maximum de densité à l'état liquide.

Ces expériences prouvent également le peu de confiance que l'on peut attacher aux points d'ébullition des liquides comme indice de leur pureté. La benzine, dont le point d'ébullition variait de 82 à 83 degrés, a laissé, après séparation de trois portions cristallisées, une partie dont la densité a été trouvée moindre que celle du xylène, comme il sera indiqué plus loin.

Après cette étude de la benzine, je passai à celle du toluène C^7H^8.

§ III. — *Toluène* $C^7H^8 = C^6H^5(CH^3)$.

Je devais à l'obligeance de M. Couppier du toluène dont le point d'ébullition se rapprochait extrêmement de celui donné par M. Kekulé dans son *Cours de Chimie organique*. Un litre de ce liquide distilla sans que le point d'ébullition variât de plus d'un demi-degré, entre 110°,7 et 111°,3. Je pris avec le même appareil n° 3, qui avait servi pour la benzine, les densités de ce toluène. Mais comme les points d'ébullition ne me donnaient aucune garantie de pureté, je traitai ce toluène avec une quantité d'acide sulfurique de Nordhausen insuffisante pour le transformer en entier en acide sulfoconjugué; je rejetai la portion d'hydrocarbure non attaquée; l'acide sulfotoluique se prit en cristaux au bout de quelques heures. Ces cristaux furent jetés sur un filtre où je les laissai égoutter; après quoi ils furent dissous dans de l'eau. Je distillai dans une cornue au bain de sable l'acide sulfotoluique ainsi préparé. Le toluène qui se reproduit à la distillation fut recueilli, lavé à la potasse pour le séparer de l'acide sulfureux qui se forme toujours en grande quantité dans la décomposition des acides sulfoconjugués, décomposition qui ne peut jamais être menée jusqu'à la fin et laisse après elle un grand dépôt de matière charbonnée. Le toluène fut desséché avec du chlorure de calcium fondu et rectifié; le point d'ébullition avait peu varié, la plus grande portion du liquide pas-

sait à la distillation de 111 à 111 $\frac{1}{2}$ degrés; c'est entre ces températures qu'il fut recueilli pour l'étude de sa densité (à l'aide de l'appareil n° 1 moyen de la capacité de $34^{cc},6115$).

Portion n° 1.

Toluène distillant de 110°,7 à 111°,3 avant d'être transformé en acide sulfotoluique.

(Appareil n° 3 grand, capacité $57^{cc},5978$.)

	Densité.
0,00.....	0,8753
9,55.....	0,8666
18,97.....	0,8580
30,25.....	0,8476
39,10.....	0,8393
48,48.....	0,8305
57,67.....	0,8219
67,94.....	0,8122
78,55.....	0,8018
89,46.....	0,7911
100,10.....	0,7803

Portion n° 2.

Obtenue par la décomposition de l'acide sulfotoluique préparé avec le toluène qui a servi aux expériences précédentes.

Distillé de 111° à 111°,5. (Appareil n° 1 moyen, capacité $34^{cc},6115$.)

	Densité.	Volume.
0,00.....	0,8841	1,0174
16,90.....	0,8686	1,0356
40,31.....	0,8469	1,0621
54,33.....	0,8335	1,0792
69,63.....	0,8188	1,0986
83,69.....	0,8050	1,1174
99,80.....	0,7891	1,1399

Ces expériences montrent encore une fois le peu de va-

leur qu'il faut attribuer aux points d'ébullition des liquides comme garantie de leur pureté. Ces points n'ont presque pas varié avant et après la transformation du toluène en acide, tandis que la densité a augmenté d'une manière considérable. Il est probable que cela tient à ce que le toluène contenait du xylène, dont la densité est moindre, et que ce xylène se combinant moins facilement avec l'acide sulfurique que le toluène est resté dans la portion d'hydrocarbure rejetée dans la préparation de l'acide. C'est la portion n° 2 que je crois le mieux représenter les densités et dilatations du toluène, et c'est sur elle que je base la table ci-jointe des densités et volumes de ce liquide de 10 en 10 degrés. Les volumes ont été calculés en les rapportant à celui de la benzine à zéro ($d_0 = 0,8995$).

La table a été calculée de la même manière que celle pour la benzine, c'est-à-dire à l'aide des courbes qui représentent les expériences et à l'aide de formules empiriques.

Ces formules sont, pour le toluène :

$$d = 0,8841 - 0,0009101\,t - 0,0000004226\,t^2,$$
$$v = 1,0174 + 0,001046\,t + 0,00000181\,t^2,$$

ce qui donne pour le coefficient de dilatation du toluène

$$\frac{dv}{dt} = 0,001046 + 0,00000181 . 2\,t.$$

Table des densités et dilatations du toluène.

$$d = 0,8841 - 0,0009101\,t - 0,0000004226\,t^2,$$
$$v = 1,0174 + 0,001046\,t + 0,00000181\,t^2.$$

	Nombres calculés d'après les formules.		Nombres calculés d'après les courbes d'expériences.	
	Densité.	Volume.	Densité.	Volume.
0°.....	0,8841	1,0174	0,8841	1,0174
10	0,8750	1,0280	0,8750	1,0280
20	0,8657	1,0390	0,8656	1,0392

	Nombres calculés d'après les formules.		Nombres calculés d'après les courbes d'expériences.	
	Densité.	Volume.	Densité.	Volume.
30	0,8564	1,0504	0,8563	1,0504
40	0,8470	1,0621	0,8470	1,0620
50	0,8375	1,0742	0,8377	1,0738
60	0,8280	1,0867	0,8280	1,0864
70	0,8183	1,0995	0,8183	1,0992
80	0,8086	1,1127	0,8084	1,1127
90	0,7988	1,1262	0,7987	1,1262
100	0,7889	1,1401	0,7890	1,1401

Pour plus de garantie, il eût été utile d'étudier du toluène provenant de baume de tolu ou de la distillation d'acide toluique avec de la chaux. Malheureusement je n'avais pas à ma disposition assez de substance pour pouvoir le faire; 3 kilogrammes de résidu de la préparation de baume de tolu, que j'ai soumis à la distillation sèche pour en retirer du toluène, ne m'avaient pas donné plus de 10 centimètres cubes de liquide, distillant entre 105 et 115 degrés, par conséquent loin d'avoir la pureté voulue.

§ IV. — *Xylène de goudron de houille*, $C^8H^{10} = C^6H^4(CH^3)(CH^3)$.

Je dois également à l'obligeance de M. Couppier du xylène ayant un point d'ébullition fixe et très-rapproché du point théorique. Il distillait entre 138 et 139 degrés. Une portion fut mise de côté pour être soumise à l'étude. Une autre, d'un xylène moins pur, distillant entre 137 et 140 degrés, fut transformée en acide sulfoxylénique, comme il a été dit pour le toluène. Le xylène obtenu par la décomposition de cet acide purifié d'acide sulfureux et soigneusement desséché distillait en entier entre 138 et 138°,50.

Portion n° 1.

Avant transformation en acide sulfoxylénique distillant de 138 à 139 degrés.

(Appareil n° 1 moyen, capacité 34^{cc},6115.)

	Densité.
0°	0,8697
11,90.....	0,8590
22,25.....	0,8503
33,41.....	0,8407
44,55.....	0,8312
53,96.....	0,8229
64,25.....	0,8139
74,90.....	0,8044
87,74.....	0,7928
99,67.....	0,7819

Portion n° 2.

Obtenue de l'acide sulfoxylénique distillant de 138° à 138°,5.

(Appareil n° 1 moyen, le même que pour la portion n° 2 du toluène.)

	Densité.	Volume.
0°	0,8770	1,0257
23,64.....	0,8569	1,0497
39,74.....	0,8433	1,0666
55,93.....	0,8288	1,0853
71,33.....	0,8152	1,1034
85,54.....	0,8025	1,1209
99,95.....	0,7892	1,1398

La portion n° 1 ne méritait évidemment aucune confiance, quoique ayant un point d'ébullition fixe à 138 degrés. A 0 degré, elle avait une densité rapprochée de celle du toluène, qui distillait à 111 degrés, et n'avait pas été transformée en acide sulfotoluique.

Ce fait assez étrange prouve encore une fois que les points

d'ébullition ne sont pas une garantie de pureté pour les liquides.

La portion n° 2 mérite plus de confiance, ayant passé par une combinaison définie ; c'est sur elle que je me suis basé pour faire la table ci-jointe des densités du xylène de 10 en 10 degrés et des volumes correspondants, rapportés à celui de la benzine à 0 degré.

Ici encore il eût été utile de pouvoir vérifier les nombres que je donne sous toutes réserves, et cela en préparant du xylène par la distillation de l'acide xylénique avec de la chaux, ce que je n'ai pu faire, vu l'impossibilité où j'étais de me procurer une quantité suffisante d'acide xylénique.

Table des densités et dilatations du xylène.

$$d = 0{,}8770 - 0{,}0008415t - 0{,}00000367t^2,$$
$$v = 1{,}0257 + 0{,}000975t + 0{,}00000167\,4t^2.$$

	Calculés d'après les formules.		Calculés d'après les courbes d'expériences.	
	Densité.	Volume.	Densité.	Volume.
0°	0,8770	1,0257	0,8770	1,0257
10	0,8685	1,0355	0,8688	1,0353
20	0,8600	1,0459	0,8602	1,0457
30	0,8514	1,0565	0,8516	1,0562
40	0,8427	1,0674	0,8430	1,0670
50	0,8340	1,0786	0,8342	1,0783
60	0,8252	1,0902	0,8253	1,0899
70	0,8163	1,1021	0,8166	1,1015
80	0,8073	1,1144	0,8076	1,1138
90	0,7983	1,1270	0,7983	1,1268
100	0,7892	1,1399	0,7891	1,1399

Le coefficient de dilatation du xylène, déduit de la formule empirique qui relie les volumes aux températures, sera

$$\frac{dv}{dt} = 0{,}000975 + 0{,}00000167\,4.2t.$$

§ V. — *Cymènes.*

Pour avoir du cymène d'essence du cumin [méthylpropylphényle $(C^6H^4)(CH^3)(C^3H^7)$] que j'étudiai après le xylène, je pris de l'essence de cumin du commerce; je recueillis la partie distillant au-dessous de 200 degrés; je séparai, à l'aide d'une solution de bisulfite de soude, les parties d'aldéhyde cuminique entraînées à la distillation, je distillai le cymène plusieurs fois sur une dissolution concentrée de potasse, et, en dernier lieu, deux fois sur du sodium. Après cela, la plus grande partie du liquide passait à l'ébullition entre 175 et 176 degrés, je la recueillis entre ces températures et j'en pris les densités.

Pour m'assurer que j'avais un corps pur, je redistillai encore deux fois le même hydrocarbure sur du sodium, et je repris sa densité qui différait peu de celle prise d'abord, quoique, à chacune de ces distillations, le sodium fût un peu attaqué, ce qui vient probablement de la formation de produits de substitution du sodium dans l'hydrocarbure, comme il a été observé pour la benzine lorsqu'on la chauffe avec du sodium.

Les densités ont été :

Portion n° 1.

Distillant entre 175 et 176 degrés.

(Appareil n° 1 moyen, le même que pour la 2me portion de xylène.)

	Densité.	Volume.
0°	0,8705	1,0333
10,74.....	0,8619	1,0436
53,04.....	0,8283	1,0860
65,07.....	0,8185	1,0989
75,54.....	0,8099	1,1106
88,11.....	0,7995	1,1251
99,63.....	0,7897	1,1390

Portion n° 2.

Encore deux fois distillée sur du sodium.

(Petit appareil n° 3, capacité 18^{cc},7613.)

t°	Densité.
0	0,8703
23,40.....	0,8517
52,90.....	0,8280
84,03.....	0,8026
99,84.....	0,7891

Les deux courbes de densité des portions n°s 1 et 2 se rapprochent beaucoup l'une de l'autre, ce qui prouve que le corps que j'avais sous la main était assez pur. J'ai pris pour la construction de la table des densités de 10 en 10 degrés et des volumes, les courbes correspondant à la portion n° 1. De plus, j'ai posé des formules empiriques pour l'expression de la relation entre les densités et volumes, et les températures. Le coefficient de dilatation du cymène d'essence de cumin est

$$\frac{dv}{dt} = 0{,}000925 + 0{,}00000132.2\,t.$$

Table des densités et volumes du cymène d'essence de cumin.

$$d = 0{,}8705 - 0{,}000799\,t - 0{,}00000118\,t^2,$$
$$v = 1{,}0333 + 0{,}000925\,t + 0{,}00000132\,t^2.$$

	Calculés d'après les formules.		Calculés d'après les courbes d'expériences.	
	Densité.	Volume.	Densité.	Volume.
0°.....	0,8705	1,0333	0,8705	1,0333
10	0,8625	1,0426	0,8625	1,0429
20	0,8544	1,0523	0,8543	1,0529
30	0,8464	1,0622	0,8464	1,0627
40	0,8383	1,0724	0,8387	1,0725
50	0,8302	1,0829	0,8308	1,0827
60	0,8221	1,0936	0,8225	1,0936
70	0,8140	1,1048	0,8143	1,1046
80	0,8058	1,1158	0,8060	1,1160
90	0,7976	1,1273	0,7978	1,1275
100	0,7893	1,1390	0,7895	1,1393

Le cymène de camphre, isomère du cymène de cumin, peut être obtenu de deux manières différentes: ou bien en distillant le camphre avec un déshydratant, l'acide phosphorique anhydre ou le chlorure de zinc fondu, ou bien encore par la méthode proposée par M. Lippman et moi, et publiée dans le numéro de mai de 1867 du *Bulletin de la Société Chimique de Paris*. Des recherches récentes ont démontré que les déshydratants n'agissent pas simplement sur le camphre, que dans la distillation du camphre sur du chlorure de zinc par exemple, il n'y a pas simplement enlèvement des éléments de l'eau, mais destruction de la molécule du camphre, qu'en même temps que du cymène il se produit de la benzine, du toluène, du xylène, en un mot tous les hydrocarbures de la série aromatique. Comme la distillation ne permet jamais d'arriver à une séparation complète, il était probable que le cymène obtenu de cette manière devait contenir une certaine quantité des autres homologues inférieurs de la série ayant tous une densité plus grande que le cymène.

Dans la méthode que M. Lippmann et moi nous avons proposée, les choses se passent autrement. Le perchlorure de phosphore donne avec le camphre le corps $C^{10}H^{15}Cl$, qui perd à la distillation HCl pour donner du cymène, $C^{10}H^{14}$. Il y a donc ici une réaction nette et pas d'autres produits que du cymène, ce qui se voit en effet par le rendement de notre méthode en hydrocarbure, comparativement à la déshydratation, et par le fait que nous n'obtenons pas de corps distillant au-dessous de 175 degrés, tandis que dans la déshydratation le liquide passant au-dessous de 175 degrés forme près du tiers du produit. Il était donc probable que la densité du cymène du camphre obtenu par notre méthode serait moindre que celle du cymène de déshydratation. L'expérience confirma ces prévisions. Je préparai du cymène de camphre en le distillant avec du chlorure de zinc, et après sur du sodium, et en recueillant la portion

Une autre portion fut préparée par l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre et la distillation sur du sodium du produit ainsi obtenu. La presque totalité du liquide distillait entre 174 et 175 degrés. L'expérience donna les résultats suivants :

Portion n° 1.

Cymène de camphre distillant entre 177 et 179 degrés, obtenu par l'action du chlorure de zinc sur le camphre.

(Appareil n° 1 moyen.)

	Densité.
0°	0,8768
9,36	0,8695
16,12	0,8642
31,64	0,8520
50,44	0,8370
67,30	0,8234
83,72	0,8099
99,87	0,7967

Pour m'assurer de la pureté du corps que j'avais sous la main, je le distillai sur du sodium, et je repris sa densité à 0 degré avec le petit appareil n° 1 (capacité $12^{cc},0811$). Elle n'avait pas varié d'une manière très-notable et était égale à 0,8772. Je pouvais être sûr, par conséquent, que le produit que j'avais ne contenait pas de substances oxygénées.

Portion n° 2.

Cymène de camphre préparé par le perchlorure de phosphore et une distillation sur du sodium, distillant entre 174 et 175 degrés.

(Appareil n° 1 moyen, capacité $34^{cc},6115$.)

	Densité.	Volume correspondant.
0°		
0,00	0,8732	1,0301
18,92	0,8579	1,0484
38,92	0,8422	1,0680
54,58	0,8294	1,0845

	Densité.	Volume correspondant.
70,87.....	0,8163	1,1019
83,42.....	0,8058	1,1163
100,06.....	0,7918	1,1360

L'expérience a confirmé les prévisions théoriques. Le cymène obtenu à l'aide du perchlorure de phosphore, par une réaction chimique nette, a une moindre densité que celui obtenu par la distillation avec du chlorure de zinc en même temps que de la benzine et les autres homologues de la série, qui tous ont une densité supérieure.

C'est le cymène obtenu par le perchlorure que je me crois en droit de regarder comme le plus pur, et c'est la courbe représentant la portion n° 2 qui m'a servi pour la table des densités et volumes de ce corps de 10 en 10 degrés.

Comme ce corps présente des garanties sérieuses de pureté, j'ai cru qu'il était utile d'établir pour lui des formules exprimant les relations entre les températures et les densités et volumes. Ces formules sont :

Table des densités et dilatations du cymène de camphre obtenu par PCl^5.

$$d = 0,8732 - 0,000785t - 0,00000275t^2,$$
$$v = 1,0301 + 0,000925t + 0,00000135t^2.$$

	Calculés d'après les formules.		Calculés d'après les courbes d'expériences.	
	Densité.	Volume.	Densité.	Volume.
0°.....	0,8732	1,0301	0,8732	1,0301
10	0,8653	1,0394	0,8652	1,0396
20	0,8574	1,0491	0,8572	1,0493
30	0,8493	1,0591	0,8493	1,0591
40	0,8414	1,0693	0,8414	1,0691
50	0,8333	1,0797	0,8333	1,0794
60	0.8251	1,0905	0,8250	1,0903
70	0,8169	1,1015	0,8169	1,1011
80	0,8086	1,1127	0,8086	1,1124
90	0,8003	1,1243	0,8001	1,1242
100	0,7919	1,1391	0,7918	1,1389

Le coefficient de dilatation du cymène de camphre se déduit de la formule empirique qui relie les volumes aux températures. Il est

$$\frac{dv}{dt} = 0{,}000925 + 0{,}0000135.2t.$$

La comparaison des deux cymènes de camphre et d'essence de cumin prouve que le premier a une plus grande densité que le second. La différence entre les densités à zéro est de 0,0027, beaucoup plus grande que les erreurs possibles d'expériences.

§ VI. — *Conclusions à tirer de ces expériences.*

La série des hydrocarbures que nous avons étudiés nous permet de faire les conclusions suivantes :

1° Les densités à la température de zéro décroissent à mesure que l'on s'élève dans la série des hydrocarbures homologues de la série aromatique, depuis la benzine jusqu'au cymène.

2° Il semble qu'en considérant les densités de ces corps à zéro, on peut trouver dans cette décroissance une certaine régularité. En effet, la différence entre la densité de la benzine et du toluène à zéro est

$$0{,}8995 - 0{,}8841 = 0{,}0154;$$

celle entre le toluène et le xylène à zéro est de

$$0{,}8841 - 0{,}8770 = 0{,}0071,$$

presque égale à la moitié de la première différence.

Si celle-ci est a, la différence entre le toluène et le xylène serait $\frac{a}{2}$; et en généralisant on arriverait à ce que celle entre le xylène et le cumène serait $\frac{a}{4}$; et celle entre le cumène et son homologue supérieur le cymène $\frac{a}{8}$.

On devrait donc, pour pouvoir calculer la densité du cymène, en partant de celle de la benzine, retrancher de cette dernière

$$a + \frac{a}{2} + \frac{a}{4} + \frac{a}{8},$$

c'est-à-dire

$$0,0154 + 0,0077 + 0,0039 + 0,0019 = 0,0289,$$

et l'on aurait la densité du cymène égale à

$$d = 0,8995 - 0,0289 = 0,8706.$$

L'expérience a donné pour le cymène de cumin à zéro 0,8705, nombre presque identique avec celui exigé par la décroissance régulière que je crois avoir observée. Sans attribuer à ce fait une trop grande importance, je crois bon de le signaler comme permettant de prévoir les densités d'homologues supérieurs encore inconnus.

3° Les dilatations sont d'autant moindres que l'on monte dans la série des homologues, à partir de la benzine.

Les coefficients de dilatation sont :

Pour la benzine, C^6H^5H,

$$\frac{dv}{dt} = + 0,00116 + 0,000002226.2t;$$

pour le toluène, $C^6H^5(CH^3)$,

$$\frac{dv}{dt} = + 0,001046 + 0,00000181.2t;$$

pour le xylène, $C^6H^4(CH^3)(CH^3)$,

$$-\frac{dv}{dt} = + 0,000975 + 0,00000167\,4.2t;$$

pour le cymène de cumin, $C^{10}H^{14}$,

$$\frac{dv}{dt} = + 0,000925 + 0,00000132.2t,$$

et pour le cymène de camphre,

$$\frac{dv}{dt} = 0,000925 + 0,00000135.2t.$$

Voilà les quelques résultats auxquels m'ont amené les recherches actuelles que, du reste, je compte étendre aux isomères du toluène, xylène, cumène et cymène que l'on peut préparer synthétiquement.

Je n'ai pas accompagné les données que je cite sur les corps soumis à l'étude par leur analyse par combustion, car ce moyen ne pouvait me servir pour m'assurer de leur pureté; la présence de quelques petites quantités d'homologues supérieurs au corps à étudier, ne différant de sa composition que par CH^2 en plus ou en moins, ne pouvait être indiquée par ce moyen avec une précision suffisante.

NOTE SUR LA SUBSTITUTION DES PYRITES AU SOUFRE DANS LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE;

PAR M. PERRET.

C'est en France, à Lyon, en 1833, dans la fabrique d'acide sulfurique de Perrache appartenant à M. Claude Perret père, qu'a été faite la première application des pyrites à la fabrication de l'acide sulfurique.

La proximité des mines de Chessy et Saint-Bel (sulfure de fer, de zinc et de cuivre), exploitées seulement au point de vue du cuivre, fut un stimulant bien naturel des efforts tentés pour utiliser le soufre de cette matière minérale complexe.

Ce résultat fut obtenu à la suite d'une observation que, très-jeune, Michel Perret fils aîné eut l'occasion de faire dans la fabrique de son père.

M. Claude Perret ayant eu l'idée d'envoyer dans les chambres de plomb les vapeurs d'acide sulfurique dégagées d'un vase de platine, le travail des chambres fut complétement dérangé et il fallut renoncer à cette tentative.

Ce souvenir très-précis revint à Michel lorsqu'en 1831, après avoir terminé ses études, il se mit à chercher les moyens de remplacer le soufre par les pyrites amoncelées comme rebut sur le carreau des mines de Chessy et Saint-Bel. En présence des travaux de Clément Desormes, qui avait échoué en brûlant la pyrite avec un mélange de charbon, Michel n'hésita pas à attribuer cet insuccès à la présence d'un gaz étranger, puisqu'il lui avait été démontré que le gaz sulfurique, malgré sa parenté avec le gaz sulfureux, empêchait la transformation de ce dernier en acide sulfurique.

Pénétré de cette pensée, il exécuta un four au moyen de grandes briques appelées pierres à étendre dans les verreries, où elles servent à étaler les manchons de verre à vitre. Ces briques, de 1 mètre carré sur $0^{m},10$ d'épaisseur, facilitèrent la construction d'un moufle industriel chauffé extérieurement par la flamme d'un foyer qui l'enveloppait entièrement.

La pyrite, introduite en morceaux dans l'intérieur de ce moufle rougi préalablement, s'enflamma aussitôt, et les gaz sortant par une ouverture ménagée dans le fond se rendirent dans les chambres de plomb, où leur conversion en acide sulfurique s'opéra tout aussi bien qu'avec les gaz résultant de la combustion du soufre.

Ce succès obtenu d'emblée fixa définitivement sur la possibilité et la facilité de faire de l'acide sulfurique avec des pyrites, résultat qui ne s'est pas démenti pendant trois ans et demi (de 1833 à 1837) que durèrent les moufles appliqués à l'usine entière de Perrache.

Durant cette période, des essais furent tentés pour éviter la dépense de charbon qu'occasionnaient les moufles. Le premier de ces essais appartient à Jules Olivier, devenu plus tard gendre de M. Perret père, et lié alors d'intérêt avec lui pour le traitement des pyrites au point de vue exclusif de l'extraction du cuivre. Il construisit en 1835 un

four analogue à un four à chaux, avec alandier inférieur pour retirer la matière par le bas. La pyrite s'alluma facilement, mais, par l'effet d'une température trop élevée, fondit, se prit en une seule masse et s'éteignit. Olivier ne renouvela pas cette expérience peu encourageante.

Ici doit être placée la date d'un brevet pris par M. Perret père le 2 février 1836 pour des perfectionnements apportés dans la fabrication de l'acide sulfurique par l'emploi des pyrites.

La même année (1836) Baptiste Perret, frère puîné, qui venait de terminer ses études, reprit l'expérience d'Olivier avec des fours semblables et arriva à faire brûler la pyrite sans la fondre, mais, chose extraordinaire, sans pouvoir faire de l'acide sulfurique avec les gaz de cette combustion.

A cette époque, Michel s'occupait de navigation à vapeur. Son attention fut vivement ramenée sur ces questions par une situation grave à un double point de vue : les moufles usés n'avaient point été remplacés, eu égard à la certitude acquise de brûler la pyrite sans charbon; et, d'autre part, les gaz de cette combustion ne pouvaient être condensés.

Un travail commun et persévérant s'ensuivit, et la difficulté fut vaincue grâce à la conviction donnée chaque jour par le travail des moufles que les gaz de la pyrite étaient condensables, et par la comparaison de ce travail avec celui des fours brûlant sans charbon.

Les moufles avaient un tirage naturel et régulier, tandis que les fours coulants repoussaient vivement les gaz par la porte de charge : il semblait en apparence que ces fours manquaient de tirage. Cette observation conduisit à placer un ventilateur pour augmenter le tirage en aspirant les gaz des fours et les refoulant dans les chambres. A ce moment la condensation des gaz devint encore plus difficile,

et il fut instantanément démontré que l'excès d'air était la cause principale de cette difficulté.

Avec une émotion facile à comprendre, des moyens de fermeture furent organisés précipitamment pour obturer les alandiers; on ne trouva rien de mieux pour aller vite que des planches garnies de peaux de mouton, et serrées par des étais. Ce moyen fut suffisant pour empêcher l'entrée de l'air, et dans la nuit même la condensation s'établit. Le résultat définitif fut obtenu en réglant d'une manière très-précise l'entrée de l'air, avec des portes percées de trous.

On voit par ces détails la part qu'il faut attribuer au travail des moufles pendant cette longue élaboration. C'est encore ce même travail qui conduisit Michel Perret, en 1863, à l'invention des fours à étages pour la combustion de la pyrite menue. Ces fours consistent en effet en séries de moufles superposés et chauffés par un foyer à pyrites. Les étages sont formés par ces mêmes pierres à étendre qui servirent à la première expérience de 1832.

Les trois associés dont les travaux viennent d'être relatés composent actuellement la maison Perret et ses fils, propriétaires des mines de Chessy et Saint-Bel, et d'usines à Lyon, à Vienne, à Avignon, à Marennes et à Chessy. Cette maison continue à perfectionner l'œuvre de la substitution complète des pyrites au soufre sans prendre aucun brevet; son progrès le plus récent consiste dans la production de toute la vapeur d'eau nécessaire aux chambres de plomb par la seule chaleur du soufre et du fer de la pyrite. Cette utilisation, entravée au début par la nature corrosive des gaz, est aujourd'hui réalisée par un système de chaudières tubulaires en plomb placées à côté des fours.

Un dernier perfectionnement reste à accomplir, l'utilisation du fer qui se trouve dans la pyrite brûlée dans la proportion de 60 pour 100. Ce n'est qu'une question déjà bien avancée par les appareils de regril-

lage que la maison Perret et ses fils a créés pour l'extraction du cuivre, et auquel il suffira d'ajouter l'action des chlorures pour obtenir l'enlèvement des quelques centièmes de soufre qui restent dans les pyrites brûlées et nuisent à l'utilisation du fer.

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER,

PAR M. WURTZ.

Action du carbonate d'ammoniaque sur l'éther monochloracétique; par M. W. Heintz (1).

Lorsqu'on chauffe de l'éther monochloracétique avec du carbonate d'ammoniaque dans des tubes scellés à 120 degrés, de l'acide carbonique est mis en liberté et le contenu du tube, coloré en brun, se sépare en une matière solide et en un liquide. En ajoutant de l'eau on précipite ce dernier, et l'on dissout le corps solide qui est du sel ammoniac. Après avoir été lavé à l'acide chlorhydrique puis au carbonate de soude, le liquide oléagineux a été soumis à la distillation fractionnée; il a passé d'abord de l'éther monochloracétique non attaqué, puis la température s'est élevée rapidement à 260 degrés. Entre 260 et 295 degrés il a passé un liquide épais qu'on a purifié par une nouvelle distillation. Ce qui distille entre 280 et 290 degrés est de l'éther triglycolamidique. Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$4\,AzH^3 + 3\underbrace{\left\{\begin{matrix} C^2H^2O \\ Cl \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O}_{\text{Éther monochloracétique.}} = 3\,AzH^4Cl + \underbrace{Az\left(\begin{matrix} C^2H^2O \\ C^2H^5 \end{matrix}\right\}O\Big)^3}_{\text{Éther triglycolamidique.}}$$

L'auteur admet que les liquides qui avaient passé à la distillation au-dessous de 260 degrés renfermaient les éthers de l'acide diglycolamidique et du glycocolle.

Quant à l'eau qu'on avait ajoutée aux tubes pour séparer l'éther [illegible]midique, elle renfermait, indépendamment du sel ammo-

(1) [illegible] der Chemie und Pharmacie, t. CXXX, p. 355 (nouvelle série, [illegible] 1864.

niac, une certaine quantité de glycocolle. L'acide chlorhydrique faible qui avait servi à laver le même éther en avait extrait de l'acide triglycolamidique, en même temps que de petites quantités d'acide diglycolamidique et de glycocolle.

Sur l'acide benzolsulfureux; par MM. Robert Otto et Henri Ostrop (1).

L'acide benzolsulfureux a d'abord été obtenu par M. W. Kalle, par la réaction du zinc-éthyle sur le chlorure de sulfobenzol (chlorure phénylsulfureux)

$$2C^6H^5ClSO^2 + (C^2H^5)^2Zn = \underbrace{C^{12}H^{10}ZnS^2O^4}_{\text{Benzolsulfite de zinc.}} + 2C^2H^5Cl.$$

L'acide benzolsulfureux lui-même, $C^6H^6SO^2$, qui est peu soluble, a été séparé par l'acide chlorhydrique de la solution du sel de zinc. Les auteurs ont réussi à préparer cet acide par une méthode plus facile, en faisant réagir l'amalgame de sodium sur le chlorure phénylsulfureux :

$$C^6H^5ClSO^2 + Na^2 = C^6H^5NaSO^2 + NaCl.$$

On mêle le chlorure avec plusieurs fois son volume d'éther privé d'eau et d'alcool, et l'on ajoute au liquide de l'amalgame de sodium, par petites portions, jusqu'à ce qu'une petite quantité de la liqueur ne manifeste plus l'odeur du chlorure phénylsulfureux, après l'évaporation de l'éther.

A chaque addition d'amalgame de sodium il se manifeste une vive réaction qui détermine l'ébullition de l'éther. Finalement on obtient une masse épaisse blanchâtre, mélange de chlorure et de benzolsulfite de sodium suspendu dans l'éther et surnageant le mercure. Après avoir chassé l'éther, on dissout dans une petite quantité d'eau. La solution aqueuse, séparée par décantation d'une petite quantité d'une huile brunâtre, est additionnée d'acide chlorhydrique. Elle se trouble d'abord et se prend ensuite en une masse cristalline. Les cristaux sont l'acide benzolsulfureux. Ils sont imprégnés d'une certaine quantité du corps oléagineux brun. Après

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLI, p. 365 (nouvelle série, t. LXV); mars 1867.

les avoir laissé égoutter on les dissout dans l'eau chaude dont ils se séparent de nouveau par le refroidissement.

L'acide benzolsulfureux forme de grands prismes incolores ou faiblement colorés en jaune. Ce sont des scalénoèdres groupés en étoiles, striés, solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool, dans l'éther, peu solubles dans l'eau froide. La solution est fortement acide. Les cristaux fondent de 68 à 69 degrés. Au-dessus de 100 degrés ils se décomposent.

Exposés au contact de l'air ils deviennent humides et tombent en déliquescence en attirant l'oxygène et en se transformant en acide sulfobenzolique (phénylsulfureux). L'acide nitrique étendu le convertit en acides sulfobenzolique et nitrosulfobenzolique.

L'acide nitrique fumant l'attaque très-vivement avec formation d'un corps azoté, $C^{12}H^{10}Az^2S^2O^6$, que l'eau précipite sous forme d'une masse blanche et qui se dépose en cristaux rhomboédriques durs, fusibles à 98°,5. La liqueur aqueuse d'où ce corps s'était déposé renfermait de l'acide nitrosulfobenzolique et de la nitrobenzine.

L'acide benzolsulfureux délayé dans l'eau absorbe le brome en s'échauffant légèrement. Il se dégage de l'acide bromhydrique et il se forme du bromure de sulfobenzol, $C^6H^5SO^2Br$.

Traité par l'ammoniaque, ce bromure donne l'amide

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5SO^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az$$

cristallisable en grandes lames nacrées presque insolubles dans l'eau froide, mais qui se dissout dans l'eau chaude, surtout lorsqu'on y ajoute de l'ammoniaque, dans l'alcool et dans l'éther.

Le perchlorure de phosphore réagit énergiquement sur l'acide benzolsulfureux avec dégagement de grandes masses de gaz chlorhydrique et formation de protochlorure de phosphore et de deux produits parmi lesquels prédomine le chlorure de sulfobenzol :

$$C^6H^6SO^2 + PhCl^5 = C^6H^5ClSO^2 + PhCl^3 + HCl.$$

Lorsque, après avoir enlevé le protochlorure de phosphore [illegible] on abandonne le corps oléagineux qui reste pendant [illegible] avec une solution faible de potasse caustique, le [illegible]lfobenzol se dissout peu à peu, et il reste une petite

quantité d'une huile qui présente la composition $C^{12}H^{10}S^2O^3$, et qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$2\,C^6H^6SO^2 + PhCl^5 = PhCl^3O + 2\,HCl + C^{12}H^{10}S^2O^3.$$

Recherches synthétiques sur les éthers; par MM. Frankland et Duppa (1).

Dans un premier Mémoire, les auteurs ont décrit l'action consécutive du sodium et des iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle sur l'éther acétique. Deux classes de corps prennent naissance dans ces réactions : en premier lieu, des corps résultant de la duplication de la molécule d'éther acétique; en second lieu, des corps résultant de la substitution de groupes alcooliques, à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène dans le méthyle de l'acide acétique.

La formule générale de la première classe de composés peut être écrite ainsi :

$$\begin{cases} CO\,Me, \\ CR^2, \\ CO\,Et\,o\ (2). \end{cases}$$

Dans cette formule, R représente ou de l'hydrogène ou un radical primaire. Les corps dont elle exprime la composition ont été désignés sous le nom d'*éthers carbokétoniques*. Ils dérivent de composés dans lesquels le sodium tient la place de 1 ou de 2 atomes de R, et qui résultent eux-mêmes de l'action du sodium sur l'acétate éthylique, suivant les équations :

$$4\underbrace{\begin{cases} CH^3 \\ CO\,Et\,o \end{cases}}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + Na^2 = 2\underbrace{\begin{cases} CO\,Me \\ CNa\,H \\ CO\,Et\,o \end{cases}}_{\text{Carbonate d'éthylsodacétone.}} + \underbrace{2\,Et\,Ho}_{\text{Alcool.}} + H^2$$

$$2\underbrace{\begin{cases} CH^3 \\ CO\,Et\,o \end{cases}}_{\text{Acétate d'éthyle.}} + Na^2 = \underbrace{\begin{cases} CO\,Me \\ CNa^2 \\ CO\,Et\,o \end{cases}}_{\text{Carbonate d'éthyldisodacétone.}} + Et\,Ho + H^2$$

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. V; février 1867.

(2) $Et\,o = C^4H^5O$. $C = 12$; $H = 1$; $O = 16$.

La seconde classe de corps possède les formules générales

$$\left\{\begin{matrix}\mathbf{C}RH^2\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix}\mathbf{C}R^2H\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix}\mathbf{C}R^3\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right.$$

Ils sont obtenus par l'action des iodures des radicaux alcooliques R sur les composés sodés correspondants

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathbf{C}NaH^2\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right.}_{\text{Sodacétate d'éthyle.}} \quad \underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathbf{C}Na^2H\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right.}_{\text{Disodacétate d'éthyle.}} \quad \underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathbf{C}Na^3\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right.}_{\text{Trisodacétate d'éthyle.}}$$

Ces composés sodés se forment, en même temps que les corps appartenant à la première classe, par l'action du sodium sur l'acétate d'éthyle.

Les auteurs décrivent, dans le présent Mémoire, l'action de l'iodure d'isopropyle sur les sodacétates d'éthyle. Ces composés sodés ont été mis en digestion au bain-marie, avec un excès d'iodure d'isopropyle. L'opération a été effectuée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Au bout de vingt-quatre heures les produits volatils à 100 degrés ont été distillés. Ils consistaient principalement en acétate d'éthyle, iodure d'isopropyle, oxyde d'éthyle et d'isopropyle. Au résidu on a ajouté de l'eau acidulée d'acide sulfurique jusqu'à réaction acide, puis on a distillé le tout. Un liquide doué d'une odeur suave a passé avec l'eau. On l'a séparé, séché sur du chlorure de calcium, et distillé. Il a passé de 70 à 300 degrés. Les produits les plus volatils étaient de l'acétate d'éthyle, de l'iodure d'isopropyle, de l'alcool. On a séparé ensuite deux autres produits dont l'un bouillait à 135 et l'autre à 200 degrés. Ce dernier donnait, avec l'hydrate de baryum, la réaction caractéristique de l'éther carbokétonique, tandis que le premier possédait à un haut degré l'odeur particulière du valérate d'éthyle. Après rectification on a retiré du premier produit un liquide bouillant à 201 degrés, et dont la composition répondait à la formule $C^9H^{16}O^3$. Ce corps est le carbonate d'éthyle et d'isopropacétone

$$\left\{\begin{matrix}\mathbf{CO}Me,\\ \mathbf{C}\beta PrH,\\ \mathbf{CO}Eto\end{matrix}\right. (1).$$

(1) Me^3H; $Me = CH^3$.

Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}CO\\ CNaH\\ COEto\end{matrix}\right.}_{\text{Carbonate d'éthyle-sodacétone.}} + \underbrace{\beta PrI}_{\text{Iodure d'iso-propyle.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}CO\,Me\\ C\beta PrH\\ COEto\end{matrix}\right.}_{\text{Carbonate d'éthyle-isopropacétone.}} + NaI$$

C'est un liquide incolore, un peu oléagineux, d'une odeur rappelant celle de la paille humide, et d'une saveur chaude. Il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à zéro est égale à 0,98046. Sa densité de vapeur a été trouvée de 5,92 (théorie, 5,94). Rapportée à l'hydrogène, elle est de 85,6 (théorie, 86). Le carbonate d'éthyle isopropacétone est sans action sur la lumière polarisée. Des solutions bouillantes de potasse, de soude, d'hydrate de baryum le décomposent rapidement avec formation de carbonate et d'un liquide volatil doué d'une odeur de camphre. Ce liquide, lavé à l'eau salée et séché sur de la chaux vive, bouillait à 114 degrés et possédait une composition représentée par la formule $C^6H^{12}O$. C'est une acétone qui peut être envisagée comme dérivant de l'acétone ordinaire par la substitution d'un groupe isopropyle à 1 atome d'hydrogène,

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}CH^3\\ CO\,Me\end{matrix}\right.}_{\text{Acétone.}} \quad \underbrace{\left\{\begin{matrix}C\beta PrH^2\\ CO\,Me\end{matrix}\right.}_{\text{Isopropacétone.}}$$

La réaction qui lui donne naissance est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}CO\,Me\\ C\beta PrH\\ COEto\end{matrix}\right.}_{\text{Carbonate d'éthyle-isopropacétone.}} + \underbrace{BaHO^2}_{\text{Hydrate barytique.}} = \underbrace{CO\,BaO^2}_{\text{Carbonate barytique.}} + \underbrace{EtHo}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}C\beta BrH^2\\ CO\,Me\end{matrix}\right.}_{\text{Isopro-pacétone.}}$$

L'isopropacétone est un liquide incolore, transparent, très-mobile. Il possède une forte odeur de camphre et une saveur brûlante. Il *est peu soluble* dans l'eau et se dissout en toutes pro-

portions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 0,81892 à zéro. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,48 (théorie, 3,455). Rapportée à l'hydrogène, elle est de 50,1 (théorie, 50). L'isopropacétone ne réduit pas une solution bouillante de nitrate d'argent. Agitée avec une solution concentrée de bisulfite de soude, elle se solidifie en une masse brillante de cristaux blancs.

On sait que M. Williamson a obtenu une acétone de la même composition, le méthyl-valéral, qui bout à 120 degrés. Un autre isomère, l'éthyl-butyral, bout à 128 degrés.

Acide isopropacétique. — La partie du liquide éthéré bouillant de 134 à 135 degrés possédait une composition exprimée par la formule $C^7H^{14}O^2$, qui représente l'isopropacétate d'éthyle. Ce corps prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathbf{C}\,\mathrm{Na}\,\mathrm{H}^2\\ \mathbf{C}\mathbf{O}\,\mathrm{Et}\,\mathrm{o}\end{matrix}\right.}_{\text{Sodacétate d'éthyle.}} + \underbrace{\beta\,\mathrm{Pr}\,\mathrm{I}}_{\text{Iodure d'isopropyle.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}\mathbf{C}\,\beta\,\mathrm{Pr}\,\mathrm{H}^2\\ \mathbf{C}\mathbf{O}\,\mathrm{Et}\,\mathrm{o}\end{matrix}\right.}_{\text{Isoprop-acétate d'éthyle.}} + \mathrm{NaI}$$

C'est un liquide incolore, transparent, oléagineux, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est impossible de le distinguer par son odeur du valérate d'éthyle, son isomère. Sa densité est de 0,8882 à zéro, et de 0,87166 à 18 degrés. Il bout de 134 à 135 degrés sous la pression de $0^m,7584$. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,64 par rapport à l'air, ou 67,1 par rapport à l'hydrogène (densité de vapeur théorique, 4,49 ou 65).

Une solution alcoolique de potasse le décompose facilement avec formation d'isopropacétate de potassium. Ce sel a été distillé avec de l'acide sulfurique étendu. Il a passé un liquide oléagineux qui est l'acide isopropacétique. Séparé et séché, ce corps a été distillé; il a passé à 175 degrés. Il présente la composition

$$C^5H^{10}O^2 = \left\{\begin{matrix}\mathbf{C}\,\beta\,\mathrm{Pr}\,\mathrm{H}^2\\ \mathbf{C}\mathbf{O}\,\mathrm{Ho}\end{matrix}\right.$$

L'acide isopropacétique est un liquide incolore, transparent, oléagineux, un peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique [illegible] odeur et sa forte réaction acide. Son odeur ne diffère point de [illegible] de l'acide valérique provenant de l'alcool amylique. Sa densité

est de 0,95357 à zéro. Il bout à 175 degrés. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,479 (50,4 par rapport à l'hydrogène). Les chiffres théoriques sont 3,52 et 51.

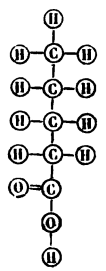
La solution d'acide isopropacétique, soumise à l'ébullition avec le carbonate d'argent et filtrée, donne par l'évaporation dans le vide de belles écailles nacrées assez stables à la lumière. 100 parties d'eau à 10 degrés dissolvent 0,187 partie de ce sel.

En terminant leur Mémoire, les auteurs développent les formules de constitution des corps qu'ils ont décrits et de leurs isomères. Pour donner une idée de leur manière de voir à ce sujet, nous nous contenterons de donner les formules destinées à montrer le groupement des atomes dans l'acide valérique et dans ses isomères. L'acide valérique est représenté par le radical butyle (1) uni à un groupe CO^2H.

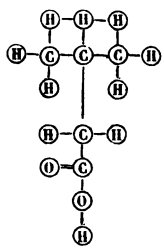
Un de ses isomères est l'acide isopropacétique; il renferme le groupe CO^2H uni à un groupe CH^2 qui est uni lui-même à de l'isopropyle (2).

Un autre isomère serait l'*acide triméthacétique*, dans lequel le groupe CO^2H est en rapport avec 1 atome de carbone, lequel est uni lui-même, d'un autre côté, à 3 groupes méthyliques.

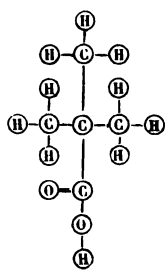
Enfin un troisième isomère non encore découvert résulterait du remplacement, dans le groupe méthyle de l'acide acétique, de 1 atome d'hydrogène par du méthyle et d'un autre atome d'hydrogène par de l'éthyle. Voici les formules de ces quatre acides :



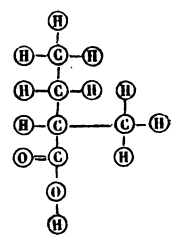
Acide valérique.



Acide isopropacétique.



Acide triméthacétique.



Acide éthométhacétique.

(1) Le butyle, $C\,Pr\,H^2$, est du méthyle dans lequel un H est remplacé par du propyle, Pr, ou $= C\,Et\,H^2$.

(2) Isopropyle $= CH^2(CH^3)^2$.

Les acides valérique et isopropacétique renferment tous deux 2 atomes d'hydrogène du groupe primitif méthyle : ce sont des acides normaux. De là une grande ressemblance dans leurs propriétés physiques, comme on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

	AC. ISOPROPACÉTIQUE.	ACIDE VALÉRIQUE.
Densité à zéro.....	0,95357	0,9555 (H. Kopp).
Point d'ébullition.....	175°	175°
Densité de l'éther à 18°....	0,87166	0,866
Point d'ébullition de l'éther.	134° - 135°	133°,5
Sel d'argent.....	Écailles nacrées.	Écailles nacrées.
Solubilité du sel d'argent dans l'eau à 10°.....	100 parties d'eau dissolvent 0,187 partie.	100 parties d'eau dissolvent 0,180 partie.

Cette coïncidence de propriétés est telle, qu'il y a quelques années aucun chimiste n'eût mis en doute l'identité complète des deux acides. Et, de fait, on pourrait hésiter à proclamer leur différence par des raisons purement théoriques, si l'on n'avait réussi à découvrir une différence marquée dans leurs propriétés physiques. Elle réside dans la manière dont ils se comportent tous deux vis-à-vis de la lumière polarisée. L'acide isopropacétique est complétement inactif, tandis que l'acide valérique préparé avec l'alcool amylique dévie fortement le plan de polarisation vers la droite. La même différence s'étend aux éthers. M. Wurtz avait fait remarquer autrefois que l'acide valérique était inactif (1). Il est possible que cet acide dérivait de la variété inactive de l'alcool amylique.

Nouvelle synthèse de l'acide formique; par M. Chapman (2).

On a fait bouillir du noir de fumée, préalablement calciné, avec une solution de permanganate de potasse, additionné d'une quan-

(1) J'avais avancé ce fait sur l'autorité de M. Biot; je ne l'ai jamais vérifié moi-même. A. W.

(2) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. V, p. 133; mars 1867.

tité d'acide sulfurique suffisante pour neutraliser la potasse. Après quelques heures d'ébullition la liqueur avait pris une couleur brun-noirâtre; par le repos elle s'est éclaircie. On y a ajouté quelques gouttes d'acide sulfurique et l'on a distillé. Le produit de la distillation était parfaitement incolore; additionné d'une goutte d'ammoniaque, il a donné avec le nitrate d'argent la réduction qui caractérise l'acide formique.

Pour préparer du charbon que l'on pût considérer comme entièrement exempt d'hydrogène, on a fait passer du gaz carbonique sur du sodium chauffé et on a traité la masse de charbon et d'oxyde de sodium par l'eau. On a obtenu ainsi une petite quantité de charbon qu'on a lavé à l'eau et fait bouillir ensuite avec le permanganate et l'acide sulfurique. On a constaté de même la formation d'un produit volatil réduisant le nitrate d'argent.

L'expérience suivante est plus concluante. On a d'abord préparé du charbon exempt d'hydrogène en faisant déflagrer un mélange intime de noir de fumée avec du nitre ajouté en quantité suffisante pour oxyder la moitié du charbon. Le produit a été épuisé par l'eau bouillante, lavé à l'acide sulfurique faible et chauffé ensuite, dans des tubes scellés, avec une solution de permanganate additionnée d'une quantité d'acide sulfurique telle, que la liqueur manifestât après l'expérience une légère réaction alcaline. Il est inutile d'employer un excès de permanganate. Ainsi on obtient la même quantité d'acide formique en employant, pour 4 grammes de charbon, 2 décigrammes de permanganate avec la quantité convenable d'acide sulfurique, ou seulement 1 décigramme de permanganate.

Après avoir répété ces opérations un grand nombre de fois on a converti les produits de la distillation en un sel de baryum qui a été analysé. La combustion avec le chromate de plomb et le dosage du baryum par l'acide sulfurique ont donné les résultats suivants :

	Expérience.	Théorie.
C.....	10,42	10,57
H.....	0,89	0,88
Ba.....	59,89	60,35
	» »	28,20
		100,00

Ces expériences mettent hors de doute la formation de l'acide formique par l'action du permanganate sur le charbon.

Sur la basicité de l'acide tartrique; par M. W.-H. Perkin (1).

Le caractère tétratomique de l'acide tartrique a été mis en évidence par la formation artificielle de cet acide avec l'acide succinique. Partant de ce fait, plusieurs chimistes ont été amenés à le considérer comme tétrabasique et ont décrit différents tartrates rentrant dans ce type. Ainsi M. Hugo Schiff a fait voir qu'en chauffant le tartrate basique de plomb à 130 degrés il perdait une molécule d'eau et se convertissait en un tartrate diplombique

$$C^4H^4\ddot{P}bO^6, PbO = H^2O + C^4H^2\ddot{P}b^2O^6.$$

M. Fritzsche, de son côté, a décrit un tartrate de zinc

$$C^4H^2\ddot{Z}n^2O^6 + \tfrac{1}{2}H^2O.$$

L'auteur a attaqué cette question par une autre méthode :

Dans le but de fixer la nature de l'hydrogène remplaçable, il a fait réagir les chlorures des radicaux d'acides sur l'éther tartrique.

Action du chlorure de benzoyle sur les éthers tartrique et paratartrique. — On a chauffé, pendant deux à trois heures, au bain-marie, un mélange en proportions équivalentes d'éther tartrique et de chlorure de benzoyle. Il s'est dégagé de l'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction a été agité avec une solution de carbonate de soude, dans le but d'enlever le chlorure de benzoyle et l'éther tartrique qui n'avaient pas réagi. La solution alcaline a été séparée d'un liquide épais, oléagineux, qui a été lavé à l'eau et dissous dans l'éther. La solution éthérée a été agitée avec du carbonate de soude sec, puis filtrée et évaporée au bain-marie. Il est resté une huile épaisse et transparente qui possédait la composition de l'éther tartrique, dans lequel 1 atome d'hydrogène se trouvait remplacé par 1 groupe benzoyle

$$(C^2H^5)^2, C^4H^5(C^7H^5O)O^6 = C^{15}H^{18}O^7 \ (2).$$

---

(1) *...nal of the Chemical Society*, 2e série, t. V, p. 138; mars 1867.

(2) H = 1; O = 16.

Abandonné pendant deux ou trois semaines sous l'eau, ce produit s'est converti en une masse de cristaux prismatiques incolores, lesquels, comprimés fortement entre du papier à filtre, ont pris la forme d'une masse blanche analogue à la cire. Ce corps est le véritable éther benzotartrique. Il fond à 64 degrés et présente à un haut degré le phénomène de la surfusion. Lorsqu'on introduit dans le produit fondu et refroidi un petit fragment du corps solide, la cristallisation commence immédiatement, et l'on observe une élévation de température.

L'éther benzotartrique cristallise en prismes transparents. Il est plus dense que l'eau ; à une température élevée il distille sans altération. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau bouillante. La solution aqueuse devient d'abord laiteuse par le refroidissement, puis elle laisse déposer des prismes fins. Elle possède une saveur légèrement amère.

La solution de potasse paraît être sans action sur cet éther. Le sodium en dégage de l'hydrogène et paraît former un composé sodé.

L'éther benzotartrique se décompose lentement lorsqu'on le chauffe avec une solution alcoolique d'ammoniaque. Les produits de cette réaction sont probablement la benzamide, la tartramide, la benzotartramide et l'alcool.

L'auteur n'a pas réussi à remplacer dans l'éther tartrique un second atome d'hydrogène par du benzoyle. En réagissant sur l'éther paratartique le chlorure de benzoyle forme l'éther *benzoparatartrique* isomérique avec le précédent. Il fond à 57 degrés et ne cristallise pas aussi facilement que son isomère.

Action de la potasse alcoolique sur l'éther benzotartrique. — Un excès de potasse alcoolique dédouble cet éther en acides tartrique, benzoïque, et en alcool ; mais lorsqu'on le chauffe doucement avec une solution étendue de potasse dans l'alcool, employée en quantité insuffisante pour le décomposer, il se forme le sel de potasse d'un acide monoéthylbenzotartrique. Cet acide est mis en liberté lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique à la solution aqueuse du sel de potasse. La liqueur, séparée d'un produit oléagineux et évaporée dans le vide sec, laisse déposer de beaux cris-

[illegible] qui présentent la composition exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} H \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} C^2H^2(C^2H^3O)O^2 = C^{10}H^{14}O^4.$$

L'acide diglycosuccinotartrique est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les eaux mères d'où il s'est déposé renferment en quantité notable l'acide lactosuccinotartrique de M. Dessaignes.

Action du chlorure de succinyle sur l'éther tartrique. — Lorsqu'on chauffe ces deux corps ensemble dans le rapport de 2 molécules du premier à 1 molécule du second, on observe un abondant dégagement de gaz et il se forme un corps oléagineux neutre qui est un éther succinotartrique. Il résulte de la substitution du radical diatomique succinyle à 2 atomes d'hydrogène dans 2 molécules d'éther tartrique :

$$\left.\begin{matrix} (C^2H^3)^2C^2 \\ (C^2H^3)^2C^2 \end{matrix}\right\} \left[\begin{matrix} H^2 \\ C^4H^4O^2 \\ H^2 \end{matrix}\right] O^6 = C^{28}H^{30}O^{14}.$$

L'éther succinotartrique est un liquide très-épais, jaunâtre, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il ne peut pas être distillé sans décomposition.

Action du chlorure d'acétyle sur l'éther benzotartrique. — On a chauffé dans des tubes scellés proportions équivalentes des deux corps pendant trois à quatre heures, de 140 à 150 degrés. En ouvrant le tube, on a observé un dégagement d'acide chlorhydrique. Le produit oléagineux résultant de la réaction a été lavé à l'eau, puis dissous dans l'éther. La solution éthérée a été agitée avec du carbonate de soude sec, filtrée et évaporée. Il est resté une huile très-épaisse, incolore, plus dense que l'eau qui constitue l'éther acétobenzotartrique :

$$(C^2H^3)^2C^2H^2(C^7H^5O)(C^2H^3O)O^6 = C^{17}H^{20}O^8.$$

Ce corps est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il est neutre. La potasse alcoolique le dédouble en alcool, et en acides acétique, benzoïque et tartrique.

Action du chlorure d'acétyle sur l'éther tartrique. — Le chlorure d'acétyle attaque l'éther tartrique à la température ordinaire.

Si les substances réagissent en quantités équivalentes, le produit est une huile épaisse, neutre, qui présente la composition de l'éther *acétotartrique :*

$$(C^2H^5)^2C^4H^3(C^2H^3O)O^6 = C^{16}H^{16}O^7.$$

Cet éther est plus dense que l'eau et légèrement soluble dans ce liquide. Il possède la consistance de l'huile d'olive. Il n'est point volatil sans décomposition. Le sodium en dégage de l'hydrogène en formant probablement de l'éther *sodacétotartrique.*

En traitant l'éther tartrique avec 2 équivalents de chlorure d'acétyle, on donne naissance à un éther *diacétotartrique :*

$$(C^2H^5)^2C^4H^2(C^2H^3O)^2O^6 = C^{12}H^{18}O^8.$$

Ce corps se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il se dépose sous forme de cristaux de la solution alcoolique, lorsqu'on ajoute de l'eau à celle-ci. Il se dissout dans une grande quantité d'eau bouillante qui le laisse déposer en cristaux prismatiques très-longs. Il est légèrement soluble dans l'eau froide, qui se trouble par l'addition de chlorure de sodium.

L'éther diacétotartrique fond à 67 degrés et se maintient liquide après le refroidissement. Il se prend en faisceaux d'aiguilles dès qu'on jette dans le liquide une parcelle de produit solide. Il bout entre 294 et 298 degrés presque sans décomposition. La potasse aqueuse le décompose assez lentement. Le sodium en dégage à peine de l'hydrogène.

L'éther paratartrique donne avec le chlorure d'acétyle deux corps, savoir : l'éther *acétoparatartrique* et l'éther *diacétoparatartrique*. On les prépare comme les composés précédents. Le premier est une huile incolore. Le second est un corps solide qui fond à 50°,5, et bout, sans décomposition, à 298 degrés. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse bouillante le laisse déposer en touffes d'aiguilles.

L'identité des points d'ébullition des éthers diacétotartrique et diacétoparatartrique semble indiquer que les deux acides correspondants possèdent la même formule et le même poids moléculaire.

Action du chlorure d'acétyle sur l'acide tartrique. — Lorsqu'on fait chauffer l'acide tartrique sec et en poudre avec trois fois son

poids de chlorure d'acétyle, on obtient, au bout de quelques heures, un liquide sirupeux qui se prend après le refroidissement en une masse cristalline. Le produit, comprimé entre des feuilles de papier et légèrement chauffé en vase ouvert jusqu'à ce que le chlorure d'acétyle adhérent soit chassé, constitue une masse cristalline. C'est l'*anhydride diacétotartrique* :

$$C^4H^2(C^2H^3O)^2O^4 = C^8H^6O^7.$$

Ce corps fond de 126 à 127 degrés. Il entre en ébullition au-dessus de 250 degrés en se décomposant. Doucement chauffé, il se sublime en beaux prismes minces. Il se dissout en petite proportion dans la benzine, qui le laisse cristalliser en petites aiguilles. Il cristallise aussi du sein de l'acide acétique anhydre.

L'acide paratartrique sec donne, par l'action du chlorure d'acétyle, l'*anhydride diacétoparatartrique*, magnifique corps cristallin qui fond à 126 degrés.

Action de l'eau sur l'anhydride diacétotartrique. — Le produit de cette action est l'*acide diacétotartrique*, $C^4H^4(C^2H^3O)^2O^6$. En évaporant dans le vide sa solution aqueuse, on l'obtient sous forme d'une masse gommeuse transparente. Il est très-déliquescent et très-acide. Chauffé fortement, il se décompose sans se convertir en anhydride. Sous l'influence des alcalis, il se dédouble en acides tartrique et acétique. L'acide tartrique, qui est ainsi mis en liberté, ne renferme point d'eau de cristallisation, mais sa forme semble différer de celle de l'acide tartrique ordinaire. L'auteur reviendra sur ce fait.

Avec les bases, l'acide diacétotartrique forme des sels qui contiennent 1 ou 2 équivalents de métal ; il est bibasique. Ses sels se distinguent par leur grande solubilité. L'auteur a analysé les suivants :

Sel de potassium acide	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}C^8H^6O^8$,	poudre cristalline.
Sel de calcium.....	$Ca''C^8H^6O^8$,	masse amorphe, opaque, friable.
Sel de baryum.....	$Ba''C^8H^6O^8$,	fines aiguilles déliquescentes.
Sel de cuivre.....	$Cu''C^8H^6O^8$,	cristallin, bleu.
d'argent.....	$Ag^2C^8H^6O^8$,	masse cristalline blanche très-soluble dans l'eau.

L'anhydride diacétoparatartrique donne, par l'action de l'eau, l'acide *diacétoparatartrique*, lequel se dédouble sous l'influence de la potasse en acides acétique et paratartrique.

Action du sodium sur l'éther tartrique. — L'éther tartrique, dissous dans cinq à six fois son volume de benzine anhydre, est rapidement attaqué par le sodium avec dégagement d'hydrogène. Le liquide évaporé laisse un résidu amorphe, jaune-brunâtre. Il semble que deux produits prennent naissance, savoir : un éther sodotartrique et un éther disodotartrique.

En terminant, l'auteur ajoute quelques considérations théoriques que le défaut d'espace nous empêche de reproduire ici.

Oxydation limitée; détermination de l'oxygène consommé; par M. E.-Th. Chapmann (1).

L'éther butyrique fournit, par l'oxydation au moyen de l'acide chromique étendu, de l'acide acétique et de l'acide butyrique : pas autre chose. Si cet éther avait contenu 5 pour 100 de butyrate de méthyle, il aurait consommé une plus grande quantité d'oxygène, et l'augmentation eût été dans le rapport de 103,6 parties à 100. Elle eût été dans le rapport de 107,6 à 100 dans le cas où l'éther butyrique eût contenu 5 pour 100 d'alcool. Or, l'analyse élémentaire est complétement impuissante à signaler la présence de telles impuretés que la détermination de l'oxygène consommé fait apparaître. Le meilleur moyen d'effectuer cette détermination consiste à doser l'acide chromique qui reste en excès, l'opération terminée. Ce dosage s'effectue avec l'acide oxalique.

Pour déterminer la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation d'une substance organique au moyen de l'acide chromique, on opère donc comme il suit. On prend un poids donné de la substance organique et on le fait digérer, dans un tube, avec un excès pesé d'une solution chromique. La solution qui reste est soumise à l'ébullition avec de l'acide oxalique : il se dégage de l'acide carbonique qu'on absorbe et qu'on pèse.

D'autre part, on a fait bouillir avec l'acide oxalique un volume

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. V, p. 227; mai 1867.

connu de la solution chromique : il se dégage de l'acide carbonique qu'on absorbe et qu'on pèse. La différence entre les quantités d'acide carbonique dégagé dans les deux cas indique la quantité d'oxygène consommée par l'oxydation de la substance organique.

L'acide carbonique qui s'est dégagé provenant de l'oxydation de l'acide oxalique, le quart de l'oxygène contenu dans cet acide a été enlevé à l'acide chromique. En d'autres termes, chaque atome d'oxygène consommé 16 répond à 2 molécules d'acide carbonique 88. Les $\frac{16}{88}$ ou $\frac{2}{11}$ de la quantité d'acide carbonique obtenue par différence indiquent donc la quantité d'oxygène consommée par l'éther butyrique. L'expérience a donné 27,71 pour 100 au lieu de 27,58 pour 100. L'accord est donc très-satisfaisant, et l'expérience a prouvé mieux que n'eût pu le faire la meilleure combustion la pureté de l'éther butyrique.

L'auteur a fait d'autres essais d'oxydation limitée, avec la propione $C^6H^{10}O$ et l'acide diéthoxalique $C^6H^{12}O^3$. La quantité d'oxygène consommée par le premier de ces corps indique qu'il s'est converti en un mélange d'acide acétique et d'acide propionique.

Quant à l'acide diéthoxalique, il donne en s'oxydant de l'acide carbonique, de l'eau, de l'acide propionique et de l'acide acétique.

Titrage des éthers composés; par M. J.-A. Wanklyn (1).

L'analyse organique offre, dans bien des cas, une garantie insuffisante pour la pureté des substances organiques. Ainsi l'éther acétique pur et l'éther acétique mêlé de 10 pour 100 d'alcool ordinaire donnent des résultats presque identiques à la combustion.

De même, il est impossible de découvrir par l'analyse élémentaire la présence de 10 pour 100 d'alcool amylique dans l'acétate d'amyle.

Un bon moyen de s'assurer de la pureté des éthers composés consiste à les saponifier par une solution alcoolique de potasse et

---

(1) *Journal of the Chemical Society*, 2e série, t. V, p. 170; mars 1867.

à titrer la potasse avant et après l'opération. La différence indique la quantité de potasse consommée par l'éther, et donne la mesure de sa pureté.

Pour déterminer le titre de la potasse alcoolique, on emploie une solution normale d'acide sulfurique renfermant environ 4 pour 100 d'acide. Le titre de la solution alcoolique de potasse doit être d'environ 6 pour 100.

La digestion de l'éther composé avec la potasse se fait dans un ballon à long col, ou encore, si cela est nécessaire, dans des tubes scellés qu'on chauffe au bain-marie. En général ces éthers se décomposent avec une grande facilité.

Sur la neurine; par M. A. Baeyer (1).

Dans un Mémoire récent sur la neurine, l'auteur a publié des analyses du sel de platine de cette substance qui laissaient subsister un doute sur sa composition. Ce doute est écarté aujourd'hui par des analyses du chloroaurate de neurine.

Lorsqu'on ajoute du chlorure d'or à une solution pas trop étendue de chlorhydrate de neurine, on voit apparaître un précipité jaune formé par des aiguilles microscopiques (Liebreich). Ce corps se dépose du sein de l'eau bouillante en belles aiguilles jaunes brillantes qui renferment $AzC^5H^{14}OCl,AuCl^3$.

D'après cela la neurine possède la composition

$$Az(CH^3)^3C^2H^4(OH)\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O.$$

C'est *l'hydrate de triméthyloxéthylammonium*. Son chlorhydrate renferme $Az(CH^3)^3C^2H^4(OH),Cl$. Lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique en excès sur la neurine à une température élevée, on obtient l'iodure $Az(CH^3)^3(C^2H^4I)I$ qui déjà a été décrit. Par l'action de l'oxyde d'argent sur cet iodure, il se produit une base qui forme avec le chlorure d'or un composé tout à fait semblable au sel double de neurine et d'or, mais qui est en réalité

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 322 (nouvelle série, t. LXVI); juin 1867.

une base vinylique. Son sel d'or renferme

$$Az(CH^3)^3C^2H^3.Cl, AuCl^3.$$

Le sel de platine de cette base a déjà été analysé. Il renferme une molécule d'eau de cristallisation

$$2[Az(CH^3)^3(C^2H^3)Cl, PtCl^2] + H^2O.$$

L'acide iodhydrique convertit la base vinylique en iodure $AzC^5H^{13}I^2$, mais moins facilement que la neurine, c'est-à-dire la base oxéthylénique.

La base obtenue par M. Hofmann par la réaction du bromure d'éthylène sur la triméthylamine et par l'action de l'oxyde d'argent sur la base brométhylée n'est donc point la neurine, mais bien la base vinylique qui vient d'être mentionnée.

Lorsqu'on broie du chlorhydrate de neurine parfaitement sec avec du chlorure d'acétyle, il se convertit en une masse sirupeuse. Celle-ci a été dissoute dans l'eau, et la solution a été précipitée par le chlorure d'or. Le précipité formé est beaucoup plus pâle que celui qui renferme la neurine, et se dissout plus difficilement dans l'eau. Il se dépose de l'eau chaude en grains ou en prismes groupés en mamelons. Il renferme

$$Az(CH^3)^3(C^2H^4.O.C^2H^3O)Cl, AuCl^3.$$

Cette combinaison aurique renferme donc une neurine dans laquelle un atome d'hydrogène est remplacé par l'acétyle. Cela prouve que la neurine elle-même renferme le groupe hydroxéthylène ($C^2H^4.OH$).

Sur un nouveau mode de formation de l'acide méthylsalicylique; par M. C. Graebe (1).

Lorsqu'on fait réagir à froid le sodium sur l'huile de *Gaultheria* il se forme du gaulthérate de sodium, c'est-à-dire du sodium-salicylate de méthyle

$$C^6H^4\begin{cases} ONa \\ CO^2CH^3 \end{cases}$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 327 (nouvelle série, t. LXVI); juin 1867.

Le même composé se forme par l'action de la soude sur l'huile de gaulthéria.

L'action est plus compliquée lorsqu'on fait agir le sodium sur de l'huile de *Gaultheria* chauffée dans un bain d'huile vers 200 à 220 degrés. Au bout de deux à trois heures le sodium se dissout. Après avoir chassé par distillation l'excès d'huile de *Gaultheria*, on a décomposé le résidu par l'acide chlorhydrique. Il s'est séparé un mélange d'huile de *Gaultheria*, d'acide salicylique et d'acide méthylsalicylique. Ces deux derniers ont été enlevés par une solution de carbonate de soude et mis en liberté de nouveau par l'acide chlorhydrique. Pour les séparer l'un de l'autre, on les a fait digérer avec un lait de chaux : il s'est séparé du calcium-salicylate de calcium, et du méthyl-salicylate de calcium est resté en solution. En employant 100 grammes d'huile de *Gaultheria* et 12 grammes de sodium, on a obtenu 18 grammes d'acide méthylsalicylique. Indépendamment du méthylsalicylate de sodium il s'était formé, dans cette réaction, du méthylsalicylate de méthyle, qui avait passé à la distillation avec l'excès d'huile de *Gaultheria*. On a pu les séparer en traitant cette huile à froid par de la soude.

Du méthylsalicylate de sodium s'était donc formé avec de l'huile de *Gaultheria* sodée, c'est-à-dire du sodium-salicylate de méthyle. Cette formation a pu s'effectuer, soit par une transposition, un croisement, en quelque sorte, du méthyle et du sodium dans la même molécule :

$$\underbrace{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2CH^3\end{cases}}_{\text{Sodium-salicylate de méthyle.}} \qquad \underbrace{C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO^2Na\end{cases}}_{\text{Méthylsalicylate de sodium.}}$$

soit encore par l'action réciproque de deux molécules de sodium-salicylate de méthyle :

$$\underbrace{2\,C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2CH^3\end{cases}}_{\text{Sodium-salicylate de méthyle.}} = \underbrace{C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO^2CH^3\end{cases}}_{\text{Méthyl-salicylate de méthyle.}} + \underbrace{C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2Na\end{cases}}_{\text{Sodium-salicylate de sodium.}}$$

En réagissant l'un sur l'autre, le méthyl-salicylate de méthyle

et le sodium-salicylate de sodium peuvent donner une molécule de méthyl-salicylate de sodium (1) et une molécule de gaulthérate de sodium qui serait ainsi régénéré :

$$C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO^2CH^3\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2Na\end{cases} = C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO^2Na\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO^2CH^3\end{cases}$$

Méthyl-salicylate de sodium. — Sodium-salicylate de méthyle (gaulthérate).

Sur l'acide hydrophtalique; par MM. C. Graebe et O. Born (2).

Bien que la benzine et ses dérivés offrent le caractère de combinaisons saturées, elles possèdent néanmoins la propriété de fixer par addition directe 2, 4 ou 6 éléments ou groupes monoatomiques; ces produits d'addition de la série aromatique, qui se font remarquer par la facilité avec laquelle ils passent de nouveau dans la série de la benzine, sont généralement peu connus. Seul l'acide quinique, qui existe dans la nature, a été étudié avec soin. C'est donc une question en quelque sorte ouverte, que celle de la constitution de ces produits d'addition. Les auteurs, désirant apporter quelques matériaux pour la solution de cette question, ont étudié l'action de l'hydrogène naissant sur l'acide phtalique. Il s'y ajoute avec facilité, en formant de l'acide hydrophtalique

$$C^8H^6O^4 + H^2 = C^8H^8O^4.$$

Pour préparer cet acide, on dissout dans 8 parties d'eau 1 partie d'acide phtalique et 1 partie de carbonate de soude cristallisé, et on ajoute à la solution des morceaux d'amalgame de sodium. L'action est lente et peut être activée par l'addition

---

(1) Cette interprétation rend compte de la manière dont la transposition du sodium et du méthyle peut s'effectuer. Ce n'est point celle de l'auteur. Pour n'avoir pas saisi la sienne. A. W.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 330 (nouv. série, ... juin 1867.

d'acide acétique. Il ne faut pas chauffer Tout l'acide phtalique a disparu lorsqu'une portion du liquide, précipitée par l'acétate de plomb, donne un sel de plomb soluble dans l'acide acétique (le phtalate est insoluble). La réaction n'est généralement terminée qu'au bout d'une semaine ou deux.

On neutralise alors la liqueur par l'acide chlorhydrique : on sépare par le filtre une substance brune, et on sursature la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique, qui en précipite de l'acide hydrophtalique. On en obtient une plus grande quantité en évaporant l'eau mère, en tout de 70 à 80 pour 100 de la quantité théorique.

L'acide hydrophtalique se sépare de la solution aqueuse saturée à chaud en cristaux tabulaires durs, appartenant au type du prisme rhomboïdal oblique. 100 parties d'eau froide en dissolvent 0,98 partie; 100 parties d'eau bouillante en prennent 7,3 parties. L'alcool dissout abondamment l'acide hydrophtalique, l'éther le dissout peu. Les solutions sont fortement acides et décomposent les carbonates. L'acide lui-même se conserve sans altération à l'air, même lorsqu'on chauffe à 200 degrés. Il ne renferme point d'eau de cristallisation. Sa solution précipite un grand nombre de sels métalliques, tels que ceux de calcium (concentrés), de fer au maximum, de plomb, de mercure. Avec le nitrate d'argent, l'acide hydrophtalique libre ne donne point de précipité; mais un hydrophtalate soluble y forme un précipité blanc, assez soluble dans l'eau, et surtout dans les acides. Ce précipité noircit à l'ébullition.

Parmi les sels de l'acide hydrophtalique, les auteurs ont analysé les suivants :

Hydrophtalate de baryum neutre $C^8H^6\ddot{B}aO^4$, lamelles nacrées.

Hydrophtalate de baryum acide $\ddot{B}a(C^8H^7O^4)^2 + H^2O$, petits cristaux groupés en étoiles qui perdent leur eau de 120 à 130 degrés.

Hydrophtalate de calcium $C^8H^6\ddot{C}aO^4$, peu soluble dans l'eau.

Hydrophtalate de calcium acide $\ddot{C}a(C^8H^7O^4)^2$, peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

Hydrophtalate de plomb $C^8H^6\ddot{P}bO^4$, poudre cristalline.

Lorsqu'on chauffe de l'acide hydrophtalique avec de la chaux

sodée, il se dédouble en benzine, acide carbonique et hydrogène

$$C^6H^6(CO^2H)^2 = C^6H^6 + H^2 + 2CO^2.$$

Le perchlorure de phosphore le dédouble en chlorure de benzoyle et en oxyde de carbone; il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore :

$$C^6H^6(CO^2H)^2 + 2PhCl^5 = C^6H^5(COCl) + CO + 3HCl + 2PhOCl^3.$$

L'acide hydrophtalique est réduit par l'acide sulfurique, avec formation de gaz sulfureux, d'acide phtalique et d'eau. Le brome convertit l'acide hydrophtalique en acide benzoïque, acide bromhydrique et acide carbonique.

La potasse fondante le dédouble en acide benzoïque, acide carbonique et hydrogène :

$$C^6H^6(CO^2H)^2 = C^6H^5(CO^2H) + CO^2 + H^2.$$

Les réactifs oxydants, tels que l'acide nitrique étendu, le bichromate de potassium et l'acide sulfurique, le convertissent en acide benzoïque et en acide phtalique.

Lorsqu'on chauffe l'acide hydrophtalique au-dessus de 200 degrés, il fond et dégage de l'eau. A une température plus élevée, il passe une huile dont on parvient à séparer, par cristallisation dans l'éther pur, des cristaux d'anhydride phtalique $C^8H^4O^3$.

Lorsqu'on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers une solution alcoolique d'acide hydrophtalique, il se forme de l'éther benzoïque, et probablement de l'éther formique.

En soumettant l'acide hydrophtalique à l'action de l'hydrogène naissant, on obtient une matière résineuse brune. On ne parvient pas à y fixer de nouveaux atomes d'hydrogène.

Les auteurs expriment la constitution de l'acide hydrophtalique par la formule suivante :

$$CH = CH - CH = CH - CH(CO^2H) - CH(CO^2H).$$

Transformation des acides aromatiques dans leur passage à travers l'organisme; par MM. C. Graebe et O. Schulzen (1).

Après avoir pris 2 grammes d'acide chlorobenzoïque le soir,

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLII, p. 345 (nouvelle série, *t. LXVI*); *juin 1867*.

les auteurs ont recueilli les urines du matin, les ont évaporées en consistance sirupeuse et ont traité le résidu par l'alcool. La liqueur filtrée a été évaporée, sursaturée par l'acide chlorhydrique et épuisée par l'éther. L'éther a abandonné par l'évaporation une matière oléagineuse acide, qui s'est dissoute dans l'eau chaude et s'est déposée de nouveau sous forme oléagineuse par le refroidissement. Cette matière ayant été saturée par la chaux, il s'est déposé un sel de chaux en paillettes nacrées. C'était du chlorohippurate de calcium

$$(C^9H^7ClAzO^3)^2Ca + 4H^2O.$$

On s'est assuré que l'acide chlorohippurique, formé dans l'organisme avec l'acide chlorobenzoïque, est identique avec celui que M. Otto a préparé par l'action du chlore sur l'acide hippurique.

Acide anisurique. — Il se forme par le passage de l'acide anisique à travers l'économie. On traite les urines comme il a été dit précédemment. On obtient un acide cristallisé en lames friables, très-solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. C'est l'*acide anisurique* $C^{10}H^{11}AzO^4$. Son sel de calcium $(C^{10}H^{10}AzO^4)^2Ca + 3H^2O$ cristallise en tables brillantes et incolores, très-solubles dans l'eau. Son sel d'argent, $C^{10}H^{10}AgAzO^4$, est un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante, qui le laisse déposer en petites lamelles groupées.

L'acide cinnamique se convertit, par son passage dans l'organisme, en acide hippurique. Il en est de même de l'acide amygdalique. L'acide phtalique paraît se convertir en un corps azoté, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et qu'il a été impossible d'obtenir en quantité suffisante.

La tyrosine passe dans l'organisme sans s'altérer. Elle se retrouve dans les urines.

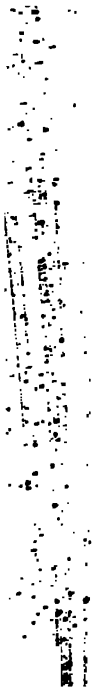


TABLE DES MATIÈRES.

TOME XI (4e SÉRIE).

Pages.

Mémoire sur la thermodynamique; par M. G.-A. HIRN. (*Deuxième Partie.*)..... 5

Lettre de M. E.-P. BÉRARD à M. DUMAS..... 112

Recherches sur les periodures des alcalis organiques; par M. S.-M. JORGENSEN, de Copenhague..... 114

Vérification expérimentale de la réciproque de la loi de Faraday sur la décomposition des électrolytes; par M. BERNARD RENAULT..... 137

Sixième Mémoire sur la théorie mécanique de la chaleur; par M. ATHANASE DUPRÉ. (Partie expérimentale en commun avec M. PAUL DUPRÉ.)..... 194

Nouvelles recherches sur la théorie de la préparation de la soude par le procédé Le Blanc; par M. A. SCHEURER-KESTNER..... 220

Lettre adressée à M. Becquerel par M. JACOBI..... 238

Chaleur spécifique des différentes espèces de terres; son influence sur les plantes. Observations critiques sur la détermination de la chaleur spécifique; par M. LÉOPOLD PFAUNDLER. (Traduit de l'allemand par M. E. FELTZ.)..... 248

Recherches sur la réflexion cristalline; par M. A. CORNU..... 283

Sur les phosphures métalliques; par M. PIERRE VIGIER..... 389

Pages.

ır vérifier la loi de Henry et Dalton sur l'ab-
n gaz par les liquides à température constante
ressions variables; par MM. N. DE KHANIKOF
V. NINE. 412
la ation des fruits à noyau; par M. JOSEPH BOUS-
LT. (*euxième Partie.*) 434
te des densités et dilatations de la benzine et de ses ho-
logues; par M. V. LOUGUININE. 453
te sur la substitution des pyrites au soufre dans la fabri-
ation de l'acide sulfurique; par M. PERRET. 479

REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE

PUBLIÉS A L'ÉTRANGER;

PAR M. WURTZ.

Action du carbonate d'ammoniaque sur l'éther monochloracétique; par M. W. HEINTZ. 484

Sur l'acide benzosulfureux; par MM. ROBERT OTTO et HENRI OSTROP. 485

Recherches synthétiques sur les éthers; par MM. FRANKLAND et DUPPA. 487

Nouvelle synthèse de l'acide formique; par M. CHAPMAN. . . 492

Sur la basicité de l'acide tartrique; par M. W.-H. PERKIN. . . 494

Oxydation limitée; détermination de l'oxygène consommé; par M. E.-TH. CHAPMANN. 499

Titrage des éthers composés; par M. J.-A. WANKLYN. 500

Sur la neurine; par M. A. BAEYER. 501

Sur un nouveau mode de formation de l'acide méthylsalicylique; par M. C. GRAEBE. 502

Pages.

Sur l'acide hydrophtalique; par MM. C. Graebe et O. Born. 504

Transformation des acides aromatiques dans leur passage à travers l'organisme; par MM. C. Graebe et O. Schulzen. 506

Table des Matières du tome XI (4e série) 509

PLANCHES.

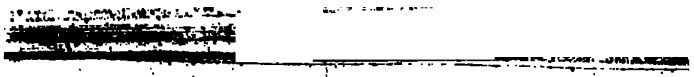
Pl. I. — Mémoire sur la thermodynamique.

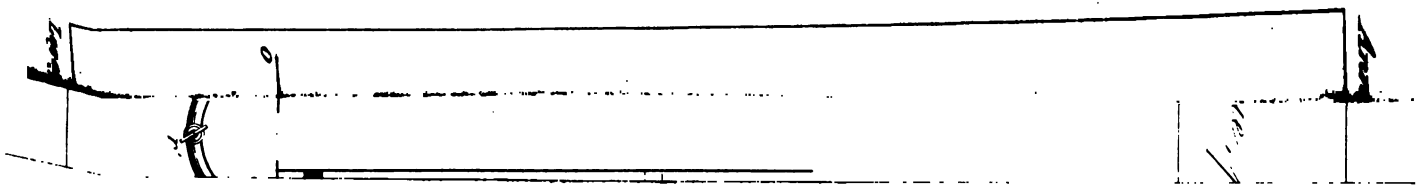
Pl. II, III. — Recherches sur la réflexion cristalline.

Pl. IV. — Étude des densités et dilatations de la benzine et de ses homologues.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME ONZIÈME (4e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
rue de Seine-Saint-Germain, 10, près l'Institut.





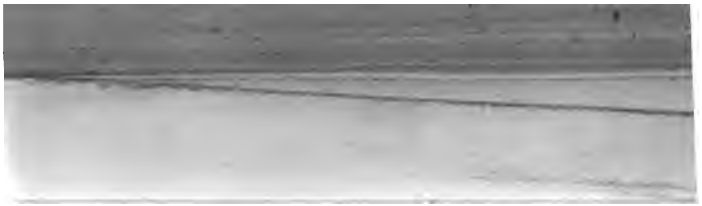
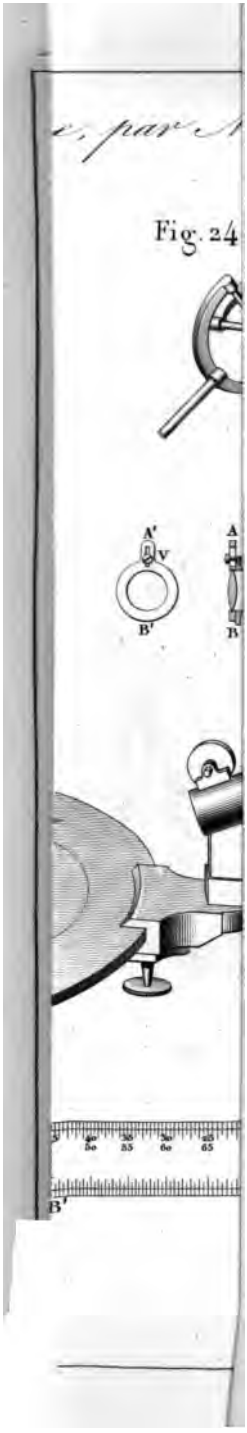


Fig. 24



intérieur constante et sous des pressions variables,

Fig. 6.

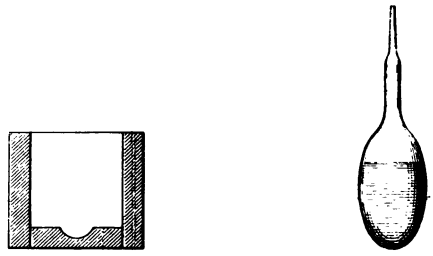


Fig. 1.

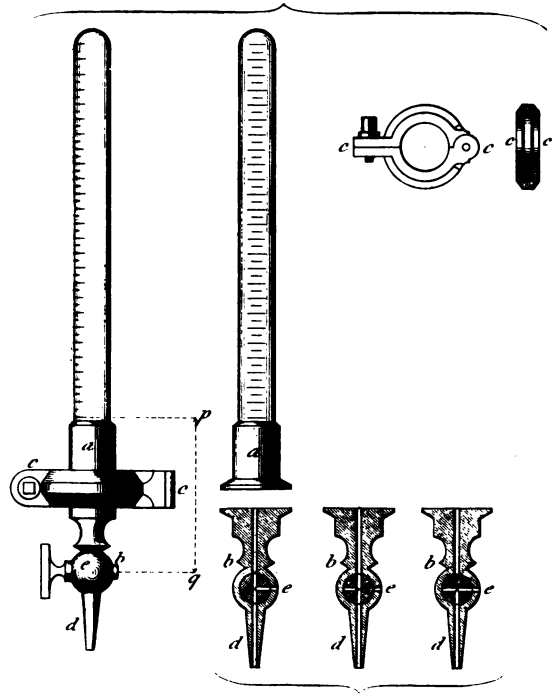


Fig. 1bis

FEB 9 1940